ÜBER
PYROCHEMISCHE DANIELLKETTEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

DER

II. SEKTION DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VORGELEGT

VON

ROBERT SUCHY

AUS WIEN.

BEGUTACHTET VON DEN

HERREN: PROF. DR. A. WERNER,
PROF. DR. R. LORENZ.

LEIPZIG

DRUCK VON METZGER & WITTIG

1901.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549811_0089

MEINER LIEBEN MUTTER

IN GRÖSSTER DANKBARKEIT GEWIDMET

DER VERFASSER.

Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1899/1900 und im Sommersemester 1900 im elektrochemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Prof. Dr. **Richard Lorenz,**

möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und die thatkräftige Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung derselben hat zu teil werden lassen, meinen besten Dank aussprechen.

Zürich, im Januar 1901.

Einleitung.

Nach den ersten Messungen einiger nach dem Daniellтypus aus geschmolzenen Metallen und ihren Halogenverbindungen zusammengesetzten Ketten, welche von V. Czepinski[1] und O. H. Weber[2] im Anhang zu ihren Polarisationsmessungen ausgeführt worden sind, hatte sich eine ziemlich gute Übereinstimmung der E.K. dieser Ketten mit der Differenz der Polarisationswerte der beiden Metallhalogenide ergeben. Daraus hatte Lorenz[3] den verallgemeinernden Schluſs gezogen, es wäre die E.K. einer Kette vom Schema:

$$M_1 \mid M_1X \mid M_2X \mid M_2$$

gleichzusetzen der Differenz:

$$M_1 \mid M_1X \mid X - M_2 \mid M_2X \mid X.$$

Trifft diese Beziehung zu, so lassen sich unter Zugrundelegung der Nernst'schen Formel folgende theoretische Betrachtungen anstellen:

Die E.K. einer Kette $M_1 \mid M_1X \mid X$ berechnet sich zu:

$$E_1 = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_{m1}}{p_{m1}} + RT \ln \frac{P_x}{p_{x1}};$$

die einer anderen Kette $M_2 \mid M_2X \mid X$ ebenso zu

$$E_2 = \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_{m2}}{p_{m2}} + RT \ln \frac{P_x}{p_{x2}};$$

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **19**, 208.
[2] *Z. anorg. Chem.* **21**, 305.
[3] *Z. anorg. Chem.* **22**, 241.

die Differenz beider Ketten ist daher:

$$e_1 = E_1 - E_2 = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_{m1}}{p_{m1}} - \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_{m2}}{p_{m2}} + RT \ln \frac{p_{x2}}{p_{x1}}.$$

Für eine Daniellkette $M_1 \mid M_1X \mid M_2X \mid M_2$ ist:

$$e_2 = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_{m1}}{p_{m1}} - \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_{m2}}{p_{m2}} \pm \pi.$$

In diesen Ausdrücken bedeutet:

P_{m1}, P_{m2} und P_x die Lösungsdrucke der Metalle M_1, M_2 und des Halogens X;
p_{m1}, p_{m2} die osmotischen Drucke der Metallionen;
p_{x1}, p_{x2} die osmotichen Drucke der Halogenionen;
n_1, n_2 die Wertigkeiten der Metalle;
T die Temperatur in absoluter Zählung;
R die Gaskonstante;
π die zwischen den beiden geschmolzenen Salzen herrschende Flüfsigkeitskette.

Die Differenz beider Ausdrücke ist:

$$\varepsilon = e_1 - e_2 = RT \ln \frac{p_{x2}}{p_{x1}} \mp \pi.$$

Nun ist aber:

$$p_{x1} = n_1 p_{m1}$$

und $p_{x2} = n_2 p_{m2}$,

daher $$\varepsilon = RT \ln \frac{n_2 p_{m2}}{n_1 p_{m1}} \mp \pi = RT \ln \frac{n_2}{n_1} \frac{C_{m2}}{C_{m1}} \mp \pi,$$

wenn C_{m1} und C_{m2} die Konzentrationen der Metallionen bedeuten.

Es können nun zwei Hauptmöglichkeiten eintreten, die hier aufgestellte Grundformel für die Beziehung der Ketten vom Daniell-typus zu den entsprechenden Einzelnkombinationen[1] theoretisch zu verwerten:

A) Man vernachlässigt die Flüssigkeitsketten unter der Annahme, dafs solche bei geschmolzenen Salzen nicht möglich sind, dann bietet

[1] Im folgenden werden Ketten vom Typus $M \mid MX \mid X$ als „Einzelkombinationen“ solche vom Typus $M_1 \mid M_1X \mid M_2X \mid M_2$ als „Daniellketten“ bezeichnet.

uns die Formel die Möglichkeit, das Verhältnis der Ionenkonzentrationen bei geschmolzenen Salzen dadurch zu finden, dafs einerseits die einfachen Ketten der einzelnen Salze, andererseit die Daniellketten gemessen werden, und diese Messungen miteinander verglichen werden.

B) Es werden bei der Vergleichung der Differenzen der Einzelkombinationen mit den entsprechenden Daniellketten die Differenzen ε empirisch vollkommen gleich Null gefunden, oder so klein, dafs man sie nach Abwägung der Beobachtungsfehler gleich Null setzen kann. In diesem Falle ist dann die Flüssigkeitskette zwischen geschmolzenen Salzen definierbar und gegeben durch obige Gleichung; sie würde dann den Wert einer Konzentrationskette besitzen.

Es sei zunächst der Fall A) besprochen.

A) Vernachlässigt man die Flüssigkeitskette π, so können wir vereinfacht schreiben:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{n_2}{n_1} \frac{C_{m2}}{C_{m1}}.$$

Es werden nun 3 Fälle möglich sein:

1) $$\varepsilon = 0, \text{ dann ist } RT \ln \frac{n_2}{n_1} \frac{C_{m2}}{C_{m1}} = 0,$$

woraus folgt:

$$\frac{C_{m1}}{C_{m2}} = \frac{n_2}{n_1}.$$

Die Ionenkonzentrationen der Metalle müssen sich also umgekehrt wie die Wertigkeiten verhalten.

2) $$\varepsilon > 0; \text{ also } RT \ln \frac{n_2}{n_1} \frac{C_{m2}}{C_{m1}} = \varepsilon_1 \text{ (positiv)},$$

woraus folgt:

$$\frac{C_{m1}}{C_{m2}} < \frac{n_2}{n_1}.$$

Das Verhältnis der Ionenkonzentration jenes Metalles, welches Anode ist, zu der desjenigen, welches Kathode ist, mufs kleiner sein, als das umgekehrte Verhältnis der Wertigkeiten. — In diesem Falle läfst sich $\frac{C_{m1}}{C_{m2}}$ berechnen; es ist:

$$\frac{C_{m1}}{C_{m2}} = \frac{n_2}{n_1} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{RT}}}.$$

3) $\varepsilon < 0$, also $RT \ln \frac{n_2}{n_1} \frac{C_{m2}}{C_{m1}} = \varepsilon'$ (negativ).

woraus folgt:

$$\frac{C_{m1}}{C_{m2}} > \frac{n_2}{n_1}.$$

Das Verhältuis der Ionenkonzentration jenes Metalles, welches Anode ist, zu der des als Kathode fungierenden Metalls mufs gröfser sein, als das umgekehrte Verhältnis der Wertigkeiten. Es läfst sich wieder $\frac{C_{m1}}{C_{m2}}$ berechnen:

$$\frac{C_{m1}}{C_{m2}} = \frac{n_2}{n_1} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon'}{RT}}}.$$

Für jene Ketten, welche aus zwei gleichwertigen Metallen und ihren Halogenverbindungen bestehen, lassen sich obige 3 Fälle weiter diskutieren.

Im Falle 1 müfsten beide Metallsalze gleich stark dissoziiert sein, was jedenfalls als nicht wahrscheinlich anzunehmen ist, besonders wenn zwei- oder mehrwertige Metalle vorliegen.

Fall 2 und 3 ergeben, dafs die beiden Metallsalze verschieden stark dissoziiert sein müssen. Letzteres ist um so wahrscheinlicher, als die Leitfähigkeiten geschmolzener Salze mit gleichwertigen Metallen sehr verschieden sind.

Auch unter der Annahme verschiedenwertiger Metalle ist der Fall 1 der von vornherein unbegründetste, da sich eine ähnliche Gesetzmäfsigkeit auch bei wässerigen Lösungen nicht ergeben hat. Dem Verhalten der Salze in wässerigen Lösungen, nämlich dafs das Salz eines zweiwertigen Metalles weniger als halb so stark gespalten ist, wie das eines einwertigen, entspricht der Fall 2. Er scheint hiernach sowohl für gleichwertige als auch für ungleichwertige Metalle als am wahrscheinlichsten.

Zum Falle B) ist weiter nichts hinzuzufügen, hingegen sei theoretisch noch folgendes bemerkt:

Etwa vorhandene Gesetzmäfsigkeiten zwischen den Einzelnkombinationen der einfachen Salze und den Ketten vom Danielltypus müfsten zu Tage treten, wenn man sämtliche Kombinationen von Ketten untersucht, welche sozusagen einen in sich geschlossenen Kreis bilden; also nach dem Schema:

$$M_1 \mid M_1X \mid M_2X \mid M_2$$
$$M_2 \mid M_2X \mid M_3X \mid M_3$$
$$M_3 \mid M_3X \mid M_1X \mid M_1$$

und hierzu die Einzelkombinationen

$$M_1 \mid M_1X \mid X$$
$$M_2 \mid M_2X \mid X$$
$$M_3 \mid M_3X \mid X$$

bestimmt.

Es sind nun 3 Fälle möglich:

1. Würde in einem solchen Kreis z. B. der Fall eintreten, daſs die oben definierten Differenzen ε stets gleich Null gesetzt werden dürfen, dann würden bei den geschmolzenen Salzen Flüssigkeitsketten auftreten, welche mit Konzentrationsketten identisch wären, und es würden also sehr einfache Verhältnisse bei den geschmolzenen Salzen im Gegensatz zu den wässerigen Lösungen vorliegen.

2. Wenn sich hiergegen in einem solchen Kreise die Differenzen ε nicht gleich Null ergeben, so läſst sich eine Untersuchung, ob einfache Verhältnisse vorliegen, auf Grund oben angeführter Vernachlässigung der Flüssigkeitsketten durchführen; die dann berechenbaren Ionenkonzentrations-Verhältnisse müſsten bei den 3 Ketten untereinander übereinstimmen.

3. Trifft weder 1 noch 2 zu, dann liegen die Verhältnisse bei den geschmolzenen Salzen genau so kompliziert wie bei wässerigen Lösungen.

Von Prof. Lorenz wurde ich aufgefordert, das Material für eine derartige Betrachtung durch eine genaue Revision der vorhandenen Daten und durch ergänzende neue Messungen herbeizuschaffen, und so die Frage, ob eine der theoretisch vorausgesehenen Gesetzmäſsigkeiten bei geschmolzenen Salzen vorhanden ist oder nicht, zu beantworten. Diese Untersuchung bildet den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung.

Die Messungen erstreckten sich auf folgende Daniellketten:

$$Pb \mid PbCl_2 \mid AgCl \mid Ag$$
$$Zn \mid ZnCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$$
$$Zn \mid ZnCl_2 \mid AgCl \mid Ag$$

und auf die Einzelkombinationen

$$Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl_2$$
$$Ag \mid AgCl \mid Cl_2,$$

während zum Vergleich für die Kette Pb | $PbCl_2$ | Cl_2 die Messungen von O. H. Weber[1] herangezogen wurden.

Im Voraus sei bemerkt, dafs sich bei den drei experimentell untersuchten Ketten der vorausgesehene Fall A 2 thatsächlich bewahrheitet hat. Um nun die Arbeit in der angedeuteten Richtung der Abschätzung der Ionenkonzentrationen zu vervollständigen, wurden Versuche zur Bestimmung des Dissoziationsgrades von geschmolzenem Chlorsilber unternommen. Dies geschah durch Messung von Ketten vom Typus

$$\underbrace{Pb \mid PbCl_2 \mid AgCl}_{\text{verschiedener Konz.}} \mid Ag,$$

in welchen verschieden konzentrierte Lösungen von Chlorsilber in einer Alkalichloridschmelze zur Anwendung kamen. — Hingegen hat sich eine allgemeine Gesetzmäfsigkeit wie 1 oder 2 nicht auffinden lassen.

Die obigen theoretischen Schlufsfolgerungen beruhen auf der Annahme, dafs die Formel von Nernst auf diese Ketten anwendbar sei, d. h. dafs für die Ionen in den Schmelzen die Gasgesetze gelten, worüber sich bis jetzt nichts Bestimmtes aussagen läfst. Da die Untersuchung, wie oben bemerkt, teilweise widersprechende Resultate ergab, so ist es auch möglich, dafs diese Voraussetzung überhaupt unlässig ist.

Erster Teil:

Geschmolzene Daniellketten.

I. Beobachtungsmethode.

1. Die Zelle.

Die Einrichtung der Zelle war ursprünglich dieselbe, wie sie schon von O. H. Weber[2] bei seinen Messungen von pyrochemischen Daniellketten angewendet worden war, doch erfuhr sie vielfache Modifikationen, welche hauptsächlich darauf abzielten, die Diffusion der beiden geschmolzenen Salze möglichst einzuschränken. Da ich nicht

[1] l. c.
[2] l. c.

bis zu der Temperatur, bei welcher das Glas weich wird, die Messungen verfolgen sollte, wandte ich meist Glasgefäfse aus schwerschmelzbarem Jenaglas an.

Zur Aufnahme der einen Schmelze, gewöhnlich der spezifisch leichteren, diente ein einerseits geschlossenes Porzellanrohr von 45 mm Weite und 250 mm Länge. Die beiden Metalle mit ihren geschmolzenen Halogenverbindungen konnten nun in zwei prinzipiell verschiedenen Weisen in das Hauptrohr eingeführt werden: entweder in sogenannten U-Röhrchen oder in Lochröhrchen. Erstere sind die nächstliegende Ausbildung der Weber'schen Anordnung und wurden von P. Rieder[1] bei seinen Messungen von Konzentrationsketten zuerst verwendet. Es wurde der kurze Schenkel zu einer nicht zu engen Kapillare ausgezogen, wodurch natürlich die Diffusion vermindert werden mufste. In ein solches Röhrchen wurde zunächst der Metallregulus gebracht, welcher die Biegung absperrte, und hierauf das Ganze in das die eine geschmolzene Metallhalogenverbindung enthaltende Hauptrohr gebracht. Das zweite Röhrchen enthielt das andere Metallhalogenid und das entsprechende Metall. Als Verbindung zwischen Metallregulus und den Galvanometerdrähten dienten dünne Kohlenstäbe von C. Conradty in Nürnberg. Die folgende Fig. (1) zeigt diese Anordnung.

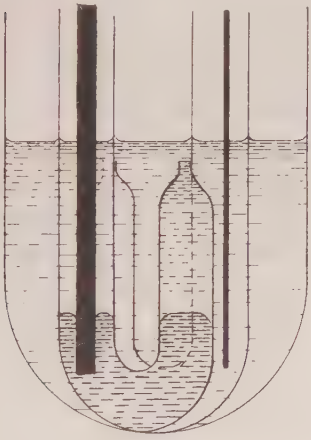


Fig. 1.

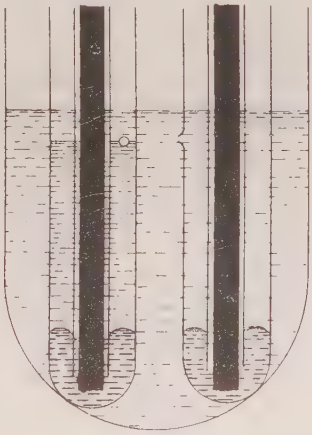


Fig. 2.

Das Lochröhrchensystem ist die Anwendung der von A. Helfenstein[2] bei Stromausbeutebestimmungen aufgefundenen Einkapselungs-

[1] Diese Untersuchung wird demnächst publiziert.

[2] *Z. anorg. Chem.* **23**, 255.

methode. Das Metall wurde (siehe Fig. 2) in einem ca. 15 mm weiten, unten geschlossenem Rohr, welches in einer Entfernung von 3.5 cm vom unteren Ende eine feine, höchstens 1 mm weite Öffnung trug, eingeschmolzen. Der Raum über dem Metallregulus bis zur Höhe der Öffnung wurde mit dem geschmolzenen Chlormetall gefüllt und hierauf eine bis fast ans Ende durch ein enganliegendes Glasrohr isolierte Kohle eingeführt. Ebenso wurde die zweite Röhre mit dem anderen Metall und seinem Chlorid gefüllt und beide nun in das Porzellanrohr, welches das spezifisch leichtere der beiden Chloride enthielt, eingetaucht. Diese Anordnung veranschaulicht die Abbildung (Fig. 2).

Abänderungen, welche in einzelnen Fällen von den beschriebenen zwei Haupttypen getroffen wurden, werde ich bei Beschreibung der betreffenden Ketten im speziellen Teil erwähnen.

2. Die Heizvorrichtung.

Es mufste eine Vorrichtung ersonnen werden, welche gestattete, das oben beschriebene Porzellanrohr auf Temperaturen bis ca. 750° C. leicht zu erhitzen, dieselben leicht regulieren und konstant halten zu können. Ich verwendete einen Fletcherofen von kleinem Format, fügte zu der schon vorhandenen Offnung zum Eintritt der Flamme noch zwei in gleicher Höhe und gleichem Abstand und setzte auf denselben einen zweiten, gleich vorbereiteten Ofen. Der Boden des letzteren bekam eine kreisrunde Offnung von 7 cm Weite, in welche ein Eisencylinder gut einpafste Durch die drei unteren Öffnungen traten drei Gebläseflammen ein, umspülten den Cylinder und fanden durch die oberen Öffnungen ihren Abzug. Das Porzellanrohr wurde mit mehreren Lagen Asbestpapier umwickelt in den Eisencylinder gesteckt; es vertrug so eine ziemlich rasche Erhitzung und hielt zahlreiche Versuche aus. Die folgende Figur 3 zeigt einen Vertikalschnitt durch den Ofen.

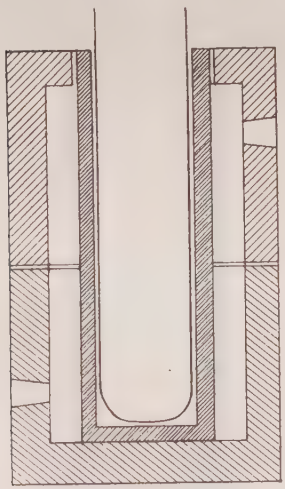


Fig. 3.

Als Hauptvorteile dieser Ofeneinrichtung gegenüber der bisher bei den Arbeiten mit geschmolzenen Salzen angewandten (1 Brenner,

Tiegel mit Sandbad) ist anzuführen, dafs die Erhitzung auf 700° höchstens $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde in Anspruch nimmt, und die Erwärmung durch drei Flammen in gleichem Abstand wohl eine gleichmäfsigere sein mufste, als mit einer Flamme. Ferner war es möglich, durch Einstellung der Brenner auf gleiche Flammengröfse eine konstante Temperatur zu erhalten und dieselbe leicht und in kurzer Zeit zu variieren.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden viele Ketten auch in einem elektrisch geheizten Ofen gemessen. Derselbe findet sich beschrieben im VII. Band der „Zeitschrift für Elektrochemie“ S. 278 (siehe auch S. 185).

3. Messung der Temperatur.

Als Thermometer wurde ein Platin-Platinrhodiumelement von Keiser & Schmidt nach Le Chatelier benutzt, welches mit einem Thermoskop von Keiser & Schmidt verbunden war. Die Skala gestattete, die Temperatur bis auf 1° genau abzulesen. Der eine der beiden Drähte wurde durch ein enganliegendes Glasrohr bis zur Löthstelle isoliert und das so vorbereitete Thermoelement in ein Glasrohr gesteckt, um es vor dem Angriff der Schmelze zu schützen.

4. Schaltung.

Dieselbe wird durch nachstehendes Schema dargestellt (Fig. 4).

(S. Fig. 4, S. 16.)

Darin bedeutet:

G ein empfindliches D'Arsonvalgalvanometer von Edelmann in München. Dasselbe war auf einer Konsole an einer vor Erschütterungen freien Wand aufgestellt und erhielt zur Vermeidung von Erdschlüssen unter jede Fufsschraube eine Porzellanisolation, welche ihrerseits auf einem dicken Filzplättchen auflag.

c_1 bis c_4 sind Kommutatoren,

Z die Zelle,

A ein Akkumulator,

Cl ein Gebrauchsclark, welches öfters mit einem in der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften Normalclark verglichen wurde.

w_1 und w_2 sind zwei verschiedene Graphitwiderstände.

Durch diese Schaltung war ermöglicht:

1. Die Messung der E.K. der Zelle durch Umlegen der Wippen c_2 und c_3 nach links.

2. Die Aichung des Galvanometers, indem durch Umlegen von c_2 nach rechts und c_3 nach links der elfte Teil der Spannung des Akkumulators gemessen werden konnte.

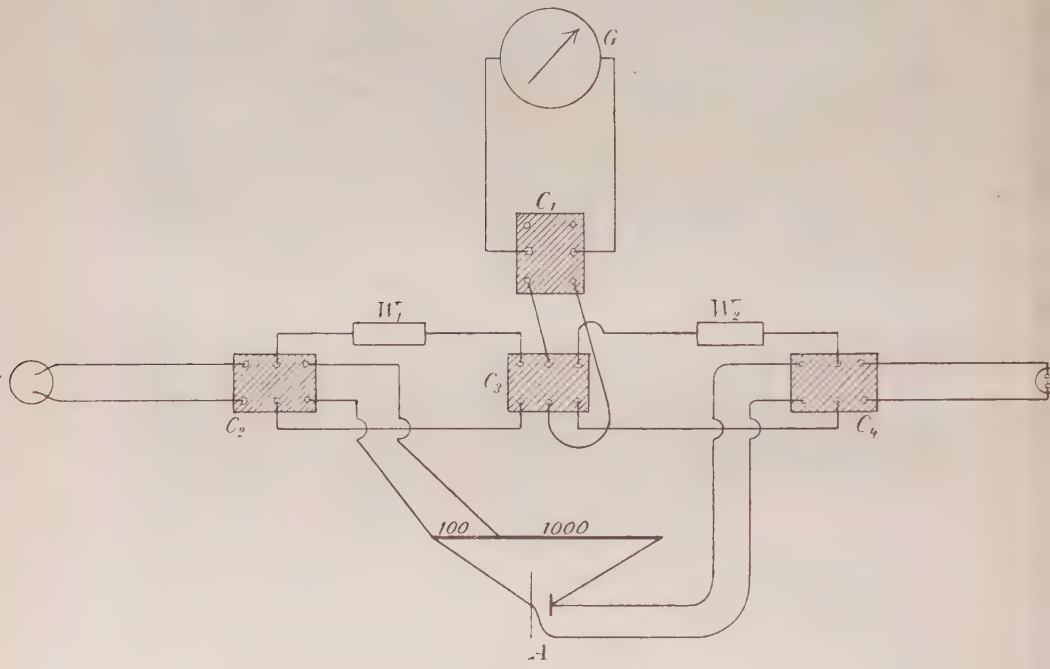


Fig. 4.

3. Die Messung der Spannung des Akkumulators durch Vergleichung mit dem Gebrauchsclark durch Umlegen von c_3 nach rechts und c_4 nach links bezw. rechts. — W_1 wurde je nach der Gröfse der zu messenden elektromotorischen Kraft so gewählt, dafs nicht zu grofse Ausschläge auf der Skala entstanden, andererseits die Empfindlichkeit eine möglichst grofse war. Meist entsprach 1 mm 0.0008 Volt, W_2 betrug ca. 1.15 Millionen Ohm.

Der Akkumulator war über 1100 Ohm so geschaltet, dafs über 100 Ohm abgezweigt werden konnte, wodurch es ermöglicht war, die Potentialdifferenz der Ketten mit einer ziemlich gleichen bekannten Spannung zu messen.

5. Ausführung der Versuche und Gang der Messung.

Zunächst wurde in das Porzellanrohr eines der beiden Salze gefüllt und in dem Ofen langsam zum Schmelzen erhitzt. Inzwischen wurden die U-Röhrchen oder Lochröhrchen wie früher beschrieben mit den Metallen und den entsprechenden Salzen beschickt und ihr Inhalt aufserhalb des Ofens über freier Flamme geschmolzen. Nach Einführung der Kohlenstäbe steckte ich dann beide Röhrchen womöglich gleichzeitig in das Porzellanrohr, damit der Niveauausgleich sich ungestört d. h. nur einmal zu vollziehen brauchte, wodurch von vornherein eine Vermischung der Salze vermieden wurde. Nun wurde das System bis zur höchsten Temperatur, bei welcher ich noch eine Messung ausführen konnte, erhitzt. Dieselbe war einerseits durch die Anwendung von Glasgefäfsen auf ein Maximum von 750° C. beschränkt, andererseits war der Siedepunkt der verwendeten Salze und Metalle für sie mafsgebend. In der Nähe des Siedepunktes eines der beiden Salze traten stets Störungen durch die Dampfentwickelung auf, was sich im Galvanometer durch unkonstante Ausschläge zeigte. War diese Temperatur erreicht und einige Minuten konstant geblieben, so wurde der Strom geschlossen. Temperaturkonstanz vorausgesetzt, waren die Ausschläge sehr konstant. Ich lafs dieselben alle 30 Sekunden ab und notierte dazu jedesmal die Temperatur, auch wurde öfters kommutiert. Ich zog es vor, bei weniger Temperaturpunkten die elektromotorische Kraft möglichst oft zu messen, als wie die Ablesungen mit sinkender Temperatur zu machen, wobei ich für jeden Temperaturpunkt nur eine bis zwei Ablesungen erhalten hätte, während ich so deren 20—50 erhielt. Auf diese Weise wurde das ganze Temperaturintervall von ungefähr 30 zu 30° durchgemessen, bis der Erstarrungspunkt eines der Salze erreicht war. Wohl erhielt ich noch gute Ausschläge, wenn auch die Temperatur schon ziemlich weit noch unter den Erstarrungspunkt gesunken war, doch vermied ich eine zu starke Abkühlung, um die Röhrchen entleeren zu können. Es war dazu öfters notwendig, noch einmal auf höhere Temperatur zu erhitzen, wobei sich die Möglichkeit ergab, die Potentialdifferenz abermals bei einer Temperatur, bei welcher schon früher eine Messung ausgeführt worden war, oder wenigstens in der Nähe einer solchen, zu bestimmen. Fügte sich der so bestimmte Wert in die Reihe der früheren ein, so konnte daraus geschlossen werden, dafs die Dauer des Versuches keinen störenden Einfluſs auf die Messung ausgeübt hatte.

Ich glaube mit dieser Kontrolle einen wertvollen Beweis für die Richtigkeit meiner Messungen zu besitzen.

Bevor der Inhalt der Röhrchen in einen Tiegel ausgegossen wurde, beobachtete ich stets das Aussehen derselben, ob die Trennungsfläche, an der sich die beiden feuerflüssigen Salze berührten, auch scharf geblieben war. In vielen Fällen war sie deutlich erhalten geblieben, besonders zwischen Chlorblei und Chlorzink, während beim Chlorsilber sie einer einige Millimeter breiten Diffusionszone Platz machte.

6. Berechnung der Resultate.

Nach der Berechnung der Potentialdifferenzen aus den Galvanometerausschlägen, wobei der Mittelwert der bei konstanter Temperatur gemachten Ablesungen in Rechnung gebracht wurde, trug ich dieselben als Ordinaten in ein Koordinatensystem mit den zugehörigen Temperaturen als Abscissen ein. Es ergab sich bei Verbindung der so gewonnenen Punkte meist eine mehrfach gebrochene Linie, welche keine Tendenz zu einer stetigen Krümmung zeigte, sondern um eine Gerade schwankte. So wurde mit jeder Meſsreihe verfahren, und für jede Kette ergab sich ein Strang mehr oder weniger parallel verlaufender Linien, die sich teilweise deckten, teilweise ziemlich weit auseinander lagen. Bei allen Ketten, bis auf die Kombination $Zn \mid ZnCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$ und $Ag \mid AgCl \mid Cl_2$, bei denen die Übereinstimmung eine vorzügliche war, zeigten sich Abweichungen der einzelnen unter ganz gleichen Bedingungen ausgeführten Meſsreihen, welche im Maximum 0.06 Volt erreichten. Es war daher notwendig, eine gröſsere Anzahl von Messungen auszuführen, und aus denselben den Mittelwert zu berechnen. Zu diesem Zwecke rechnete ich aus den direkt beobachteten Punkten und den zwischen je zwei aufeinander folgenden Temperaturen herrschenden Temperaturkoëffizienten die Werte der elektromotorischen Kräfte von 10 zu 10 Grad für jede Meſsreihe aus. Der Mittelwert aus den für dieselbe Temperatur geltenden Zahlen wurde dann als der richtige angesehen. Diese Mittelwerte trug ich wieder in ein Koordinatensystem ein und erhielt so abermals eine Kurve, von deren Aussehen die weitere Berechnung abhieng. Die Linie war meist sehr wenig gekrümmt, viel schwächer wie die Einzelnbeobachtungen, und näherte sich sehr einer Geraden. War keine einseitige Krümmung sondern nur ein Schwanken um eine Grade zu bemerken, so wurde sie durch eine solche ersetzt, welche in der Weise gelegt wurde, daſs gleich

viel Punkte der Mittelwertskurve ober- wie unterhalb zu liegen kamen. Aus dem End- und Anfangspunkt dieser Geraden wurde der Temperaturkoëffizient berechnet. In einzelnen Fällen zeigte aber die Kurve der auf obige Weise berechneten Mittelwerte eine stetige Krümmung; dann wurde von der Ersetzung durch eine Gerade Abstand genommen.

II. Die Kette, Pb | $PbCl_2$ | AgCl | Ag.

Ich verwendete bei dieser Kette fast ausschliefslich die U-Röhrchen mit ausgezogenem kürzeren Schenkel, deren eines den Bleiregulus und darüber geschmolzenes Chlorblei enthielt, während das andere mit Chlorsilber gefüllt war. Beide tauchten in ein Bad von geschmolzenem Chlorblei. Als Elektroden dienten einerseits ein Silberdraht, andererseits eine Kohle, welche in den Bleiregulus tauchte. Mit dieser Versuchsanordnung führte ich elf Messreihen aus, welche mehr oder weniger gut übereinstimmten. Verschiedene Beobachtungen, die ich bei Bewegung der Röhrchen in der Schmelze oder beim Herausziehen des Silberdrahtes machen konnte, führten mich auf Abänderungen der Versuchsanordnung. Um die störende Wirkung der Diffusion aufzuheben, wurde versucht, das Einkapselungssystem anzuwenden, aber es zeigte sich, dafs zur gänzlichen Vermeidung der Vermischung beider Salze zu viel Hüll- und Kapselrohre notwendig gewesen wären, was wieder andere Störungen bedingt hätte. Denn ich beobachtete, dafs das Glas bei den hohen Temperaturen stets vom Chlorsilber gelb bis braun gefärbt wurde.[1]

Auch Thermoströme wurden als Ursachen der Störungen gesucht, können aber nicht vorhanden gewesen sein, denn ich bewegte das Röhrchen mit dem Chlorblei, sowie das Thermoelement öfters in der Schmelze, um eventuelle Temperaturdifferenzen auszugleichen. Es sei schliefslich noch bemerkt, dafs stets reines Chlorblei von E. Merck und aus diesem elektrolytisch abgeschiedenes Blei verwendet wurde.

Die Berechnung des Mittelwertes erfolgte nach der im all-

[1] Später bei der Messung der Kette Zn | $ZnCl_2$ | AgCl | Ag wurde diese Erscheinung nicht mehr beobachtet. Ich verwendete dabei selbst dargestelltes Chlorsilber, welches im Dunkeln aufbewahrt wurde. Das bei obiger Kette verwendete Präparat war also silberhaltig, und dadurch war die Färbung des Glases bedingt. Jedenfalls konnte der Vorgang der Glasfärbung nicht störenden Einfluſs auf die chemische Reaktion, welche stromliefernd ist, nehmen.

gemeinen Teil beschriebenen Methode aus acht Versuchsreihen, welche im Maximum um 0.05 Volt voneinander abweichen. Die folgende Tabelle I giebt unter $E_{\text{beob.}}$ diese Mittelwerte, während $E_{\text{ber.}}$ die Gröfsen der E.K. sind, wie sie sich ergeben, wenn man die Mittelwertskurve durch eine Gerade ersetzt. Die unter Δ verzeichneten Differenzen sind fast zu gleichen Teilen positiv wie negativ, d. h. die Gerade ist richtig gelegt. Aus den Endpunkten dieser Geraden ergiebt sich der Temperaturkoëffizient

$$\frac{dE}{dT} = \frac{0.349 - 0.273}{-210} = -0.000361.$$

Die E.K. dieser Kette ist also darzustellbar durch die Gleichung:

$$E_{t>520^0} = 0.349 - 0.000361\ (t - 520^0).$$

Tabelle I.

$$\text{Pb} \mid \underset{\longrightarrow}{\text{PbCl}_2} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$$

Temp.	E beob.	E ber.	Δ
520°	0.345	0.349	−0.004
530°	0.339	0.345	−0.006
540°	0.338	0.341	−0.003
550°	0.337	0.338	−0.001
560°	0.334	0.334	0.000
570°	0.330	0.330	0.000
580°	0.327	0.327	0.000
590°	0.323	0.323	0.000
600°	0.319	0.320	−0.001
610°	0.316	0.316	0.000
620°	0.313	0.312	+0.001
630°	0.311	0.309	+0.002
640°	0.308	0.305	+0.003
650°	0.305	0.302	+0.003
660°	0.300	0.298	+0.002
670°	0.295	0.294	+0.001
680°	0.291	0.291	0.000
690°	0.287	0.287	0.000
700°	0.286	0.284	+0.002
710°	0.275	0.280	−0.005
720°	0.274	0.276	−0.002
730°	0.269	0.273	−0.004
		Mittlerer Fehler ±0.005	

Nachdem ich bei der Messung der Kette Zn | $ZnCl_2$ | AgCl | Ag sehr gute Resultate in Bezug auf Vermeidung von Diffusion und Konstanz der Galvanometerausschläge erhalten hatte, kehrte ich nochmals zu der eben beschriebenen Kombination zurück, um die gemachten Erfahrungen auf sie anzuwenden. Ich hatte die Absicht, die Diffusion dadurch unschädlich zu machen, dafs ich einen Zwischenelektrolyten an Stelle des Bleichlorids in das Porzellanrohr füllte. Dazu eignete sich am besten ein äquimolekulares Gemisch von Chlorkalium und Chlorlithium, welches bei 450° schmilzt. Da das Lithiumchlorid sehr hygroskopisch ist und beim Entwässern durch Erhitzen infolge Eintretens der Reaktion

$$2\,LiCl + H_2O = Li_2O + 2\,HCl$$

basisch und trüb wird, so wurde das Gemisch in einer Retorte aus schwerschmelzbarem Glas erhitzt und gleichzeitig ein Strom trockenen Chlorwasserstoffs durchgeleitet. War die Mischung geschmolzen, so enthielt sie immer noch feste Teilchen von Li_2O, welche sich aber bei weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff vollkommen lösten. Ich beschreibe dieses Verfahren hier so ausführlich, weil es mit bestem Erfolg zur Entwässerung von Karnallit verwendet werden kann, welcher noch leichter basisch wird als wie Chlorlithium; es wurde auch bei den Versuchen zur Herstellung eines klar schmelzenden Elektrolyten zur Abscheidung von Magnesium ausfindig gemacht.

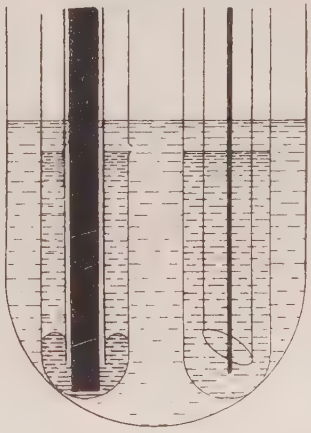


Fig. 5.

Die Kette Pb | $PbCl_2$ | KCl + LiCl | AgCl | Ag wurde nun folgendermafsen zusammengesetzt. Das Porzellanrohr enthielt den Zwischenelektrolyten, in den zwei Lochrohre, das eine mit Blei und Bleichlorid, das andere mit Chlorsilber beschickt, eintauchten. Sowohl die Kohle, als auch der Silberdraht waren bis unten durch ein Glasrohr isoliert; und zwar wurde für die Silberelektrode ein weiteres Rohr gewählt, so dafs diese nirgends die Glaswand berührte und frei in das Chlorsilber tauchte. Es hatte sich bei der früher beschriebenen Kombination die sonderbare Erscheinung gezeigt, dafs zu enge Glas-

röhren bei der Einhüllung der Silberelektrode störend wirken. Die vorstehende Figur 5 zeigt die Anordnung dieser Kette.

In den Lochröhrchen war nach Beendigung der Messungen die Trennungsfläche zwischen dem geschmolzenen Schwermetallchlorid und dem Zwischenelektrolyten stets deutlich erhalten geblieben. Die Ausschläge des Galvanometers zeichneten sich durch grofse Konstanz aus, bei jeder der drei ausgeführten Mefsreihen wurde ein „Kontrollpunkt“ (siehe allgemeiner Teil 5) bestimmt, der sich immer gut in die Reihe der vorher gemessenen einfügte; z. B:

532°	0.328	
589°	0.307	
629°	0.294	→ Kontrollpunkt.
640°	0.290	
685°	0.273	

Trotz dieser guten Versuchsbedingungen stimmen die drei Mefsreihen nicht vollkommen überein, sondern zeigen eine maximale Abweichung von 0.02 Volt. Sie stellen in Koordinatenpapier eingezeichnet wieder drei fast parallele Linien dar ohne Tendenz zu irgend einer Krümmung. Die Mittelwertskurve zeigt wohl eine schwache Krümmung, doch ist dieselbe so undeutlich ausgeprägt, dafs man sie sehr annähernd durch eine Gerade ersetzen kann. (Siehe Kurventafel I).

(Siehe Tabelle II, S. 23).

Aus den Werten E_{520} und E_{730} berechnet sich der Temperaturkoëffizient

$$\frac{dE}{dT} = \frac{0.339 - 0.264}{-210} = -0.000357.$$

Die E.K. dieser Kette läfst sich darstellen durch die Formel:

$$E_{t>520^0} = 0.339 - 0.000357\ (t - 520^0).$$

Eine Vergleichung dieser Werte mit jenen, welche bei der Messung derselben Kette ohne Zwischenelektrolyt gefunden wurden, zeigt, dafs beide den gleichen Temperaturkoëffizienten haben, sich aber um einen Betrag von 0.009 Volt unterscheiden. Die nächstliegende Erklärung für diese Differenzen ergiebt sich aus der An-

Tabelle II.

$Pb \mid PbCl_2 \mid \underrightarrow{KCl + LiCl} \mid AgCl \mid Ag.$

Temp.	E beob.	E ber.	Δ
520°	0.337	0.339	−0.002
530°	0.335	0.336	−0.001
540°	0.331	0.332	−0.001
550°	0.328	0.329	−0.001
560°	0.325	0.325	0.000
570°	0.321	0.321	0.000
580°	0.318	0.318	0.000
590°	0.315	0.314	+0.001
600°	0.312	0.311	+0.001
610°	0.309	0.307	+0.002
620°	0.306	0.303	+0.003
630°	0.302	0.300	+0.002
640°	0.299	0.296	+0.003
650°	0.295	0.293	+0.002
660°	0.291	0.289	+0.002
670°	0.287	0.285	+0.002
680°	0.283	0.282	+0.001
690°	0.279	0.278	+0.001
700°	0.275	0.275	0.000
710°	0.270	0.271	−0.001
720°	0.266	0.268	−0.002
730°	0.263	0.264	+0.001
		Mittlerer Fehler ±0.0056	

nahme einer Verdünnung des Chlorsilbers durch den Zwischenelektrolyten. Denn wird in der Gleichung

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{Pb}}{p_{Pb}} - RT \ln \frac{P_{Ag}}{p_{Ag}}$$

p_{Ag} kleiner, dann wächst das zweite Glied und E mufs abnehmen. Ich stellte mir zum experimentellen Beweis dieser Vermutungen Mischungen von Chlorsilber mit dem Zwischenelektrolyten her und verwendete dieselben anstatt unverdünnten Chlorsilbers in der obigen Daniellkette. Diese Messungen führten im Verlauf der Untersuchung auf die Bestimmung von Silberkonzentrationsketten und sind im 3. Kapitel ausführlich beschrieben. Hier sei nur bemerkt, dafs sich

aus ihnen die Bestätigung obiger Vermutung ergab; nämlich dafs die Erniedrigung der E.K. der Kette

$$Pb \mid PbCl_2 \mid KCl + LiCl \mid AgCl \mid Ag$$

einer Verdünnung des Chlorsilbers durch diffundierten Zwischenelektrolyt zuzuschreiben ist.

Vergleich dieser Daniellkette mit den Einzelkombinationen.

Aus der für die Daniellkette $Pb \mid PbCl_2 \mid AgCl \mid Ag$ gefundenen Formel

$$E_t = 0.349 - 0.000361\,(t - 520)$$

und der Formel für die Einzelkombination $Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$

$$E_{1t} = 1.282 - 0.000584\,(t - 506)\,[1],$$

sowie aus den Werten E_2 der Einzelnkombination $Ag \mid AgCl \mid Cl_2$ (siehe 3. Teil, S. 42) ergiebt sich folgende Tabelle III.

Tabelle III.

Temp.	$E_1 - E_2$	E	$\Delta = (E_1 - E_2) - E$
520°	0.379	0.349	0.030
530°	0.375	0.345	0.031
540°	0.372	0.341	0.031
550°	0.369	0.338	0.031
560°	0.366	0.334	0.032
570°	0.363	0.330	0.033
580°	0.360	0.327	0.033
590°	0.357	0.323	0.034
600°	0.355	0.320	0.035
610°	0.352	0.316	0.036
620°	0.350	0.312	0.038
630°	0.349	0.309	0.040
640°	0.348	0.305	0.043
650°	0 346	0.302	0.044
660°	0.345	0.298	0.047
670°	0.344	0.294	0.050

Die in der letzten Spalte verzeichneten Unterschiede zwischen den Differenzen der Einzelkombinationen und der Daniellkette sind gröfser als wie die Versuchsfehler und durchweg positiv.

[1] O. H. Weber, l. c.

III. Die Kette $Zn \mid ZnCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$.

Der Umstand, daſs alle vier in dieser Kette vorkommenden Substanzen leicht schmelzbar sind, ermöglichte eine symmetrische Anordnung der Zelle. Das Porzellanrohr enthielt das geschmolzene Chlorzink, die beiden Metallreguli wurden in Lochröhrchen eingeführt, wie dies im allgemeinen Teile beschrieben worden ist. Vermöge der verschiedenen spezifischen Gewichte der beiden geschmolzenen Chloride blieb in dem mit Blei und Chlorblei gefüllten Lochrohr die Trennungsfläche zwischen Chlorblei und Chlorzink sehr scharf, auch wenn der Versuch sehr lange Zeit gedauert hatte. Die Eigenschaft des flüssigen Chlorbleis, sich mit flüssigem Chlorzink nur sehr schwer zu mischen, und wenn im gemischten trockenen Zustand geschmolzen, sich zu Boden zu setzen, kam mir hier sehr gelegen.

Der Strom geht in diesem Element vom Zn zum Pb, es spielt sich also die Reaktion

$$PbCl_2 + Zn = ZnCl_2 + Pb$$

ab. — Die Ausschläge waren bei konstanter Temperatur ebenfalls sehr konstant und von fünf ausgeführten Meſsreihen stimmten vier vorzüglich überein, die letzte war wegen eines Sprunges in einem der Röhrchen unbrauchbar. Die folgende Tabelle IV giebt unter E_1 bis E_4 die aus den vier Beobachtungsreihen sich ergebenden Werte der E.K., deren Mittelwerte unter $[E]_{beob.}$ verzeichnet sind, während $E_{ber.}$ die nach dem graphischen Verfahren bestimmten Potentialdifferenzen sind. Die kleinen in der letzten Spalte angeführten Differenzen beweisen, daſs die Abhängigkeit der E.K. dieser Kette von der Temperatur durch eine lineare Funktion dargestellt werden kann, und zwar berechnet sich der Temperaturkoëffizient zu

$$\frac{dE}{dT} = \frac{0.2763 - 0.2657}{-110} = -0.000096,$$

und daher

$$E_{t>520} = 0.276 - 0.000096\,(t - 520^0).$$

(Siehe Tabelle IV, S. 26.)

Vergleicht man diese Daniellkette mit den Einzelkombinationen, so ergiebt sich folgende Rechnung:

Für die Kette $Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl_2$ ist nach Seite 33

$$E'_t = 1.595 - 0.00075\,(t - 520^0),$$

Tabelle IV.

Temp.	E_1	E_2	E_3	E_4	$[E]_{beob.}$	$E_{ber.}$	Δ
520°	0.277	0.279	0.275	0.274	0.276	0.276	0.000
530°	0.276	0.279	0.274	0.274	0.275	0.275	0.000
540°	0.275	0.277	0.273	0.273	0.274	0.274	0.000
550°	0.274	0.276	0.271	0.272	0.273	0.273	0.000
560°	0.273	0.275	0.270	0.272	0.272	0.272	0.000
570°	0.272	0.274	0.269	0.271	0.272	0.272	0.000
580°	0.271	0.273	0.268	0.270	0.271	0.271	0.000
590°	0.270	0.272	0.267	0.269	0.270	0.270	0.000
600°	0.269	0.271	0.266	0.268	0.269	0.269	0.000
610°	0.269	0.271	0.265	0.267	0.268	0.268	0.000
620°	0.269	0.269	0.264	0.266	0.267	0.267	0.000
630°	0.267	0.267	0.263	0.264	0.266	0.266	0.000
640°	0.267	0.266	0.262	0.263	0.264	0.265	−0.001
650°	0.267	0.266	0.262	0.260	0.263	0.264	−0.001
660°	0.264	0.265	0.262	0.260	0.263	0.263	0.000
670°	0.263	0.265	0.262	0.260	0.262	0.262	0.000
680°	0.262	0.265	0.262	0.260	0.262	0.261	+0.001
						Mittlerer Fehler ±0.001	

für die Kette Pb | $PbCl_2$ | Cl_2 nach O. H. Weber

$$E_t'' = 1.274 - 0.000584\,(t - 520^0),$$

die Differenz beider demnach

$$(E' - E'')_t = 0.321 - 0.000167\,(t - 520^0),$$

während für die Daniellkette gefunden wurde

$$E_t = 0.2763 - 0.000096\,(t - 520^0).$$

Der Unterschied beträgt

$$\Delta = 0.045 - 0.000073\,(t - 520^0);$$

derselbe nimmt also mit steigender Temperatur ab und beträgt

bei 520° 0.045 Volt,
„ 550° 0.043 „
„ 600° 0.041 „
„ 650° 0.038 „
„ 700° 0.034 „

IV. Die Kette Zn | $ZnCl_2$ | AgCl | Ag.

Die Versuchsanordnung bei der Messung dieser Kette war folgende: Ich verwendete als Behälter für das Chlorzink ein dem Porzellanrohr gleichgeformtes, aber um 1 cm engeres Rohr aus schwerschmelzbarem Glas. Der Zinkregulus wurde in einem Lochröhrchen mit enger Öffnung eingetaucht, das Chlorsilber in einem U-Röhrchen mit fein ausgezogenem kurzen Schenkel. Um die Temperatur an allen Stellen der Schmelze gleich zu erhalten, erhitzte ich das Glasrohr nicht direkt im Ofen, sondern steckte es in das Porzellanrohr, welches als Badflüssigkeit das früher beschriebene Gemisch von Chlorkalium und Chlorlithium sowie einen Rührer enthielt. Als eine Elektrode diente ein Silberdraht, als die andere eine bis fast ans Ende durch ein übergeschobenes Glasrohr isolierte Kohle. Die folgende Fig. 6 zeigt diese Anordnung.

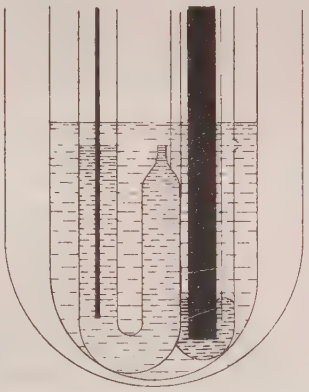


Fig. 6.

Ich bezweckte mit derselben vor allem eine Verkleinerung des Hauptrohres, um die nötige Menge des Chlorzinks zu vermindern. Durch diese Verengerung des gesamten Gefäßes war die Wahl und Größe der die Elektroden aufnehmenden Röhrchen bedingt. Ich kehrte daher beim Chlorsilber zum U-Röhrchen zurück, welches einem gleichweiten Lochrohr gegenüber mehr Substanz aufnehmen kann und eine Einhüllung des Silberdrahtes nicht erheischt.

Bei diesen Versuchen wurde stets Chlorzink, welches nach dem Verfahren von H. Schultze[1] behandelt worden war, verwendet; es schmolz vollkommen klar und ohne Blasenbildung, reagierte aber, weil es anstatt Wasser Salzsäure enthielt, mit dem Zink. Deshalb zeigten sich zu Beginn der Messungen stets starke Schwankungen der Galvanometerausschläge, welche nach ungefähr $^1/_2$ Stunde aufhörten. Ich setzte daher das den Zinkregulus enthaltende Röhrchen bei den späteren Messungen um diese Zeit früher in das geschmolzene Chlorzink als wie das Chlorsilberröhrchen und erhielt dann sofort konstante Ausschläge. Bei einigen Messungen wurde auch elektro-

[1] *Z. anorg. Chem.* **20**, 323.

lytisch von Salzsäure befreites Chlorzink verwendet, das natürlich mit dem Zinkregulus nicht mehr reagierte. Die Messungen wurden in gewohnter Weise ausgeführt, und wenn möglich, jedesmal ein „Kontrollpunkt“ bestimmt, welcher meist gute Übereinstimmung mit früher gemessenen Werten bei ähnlicher Temperatur zeigte. Es sei darauf aufmerksam gemacht, dafs ich manchmal eine Messung auf vier bis sechs Stunden ausdehnte und zu Ende jener Zeit noch einen guten Kontrollpunkt erhielt, was beweisend war dafür, dafs die Dauer des Versuches nicht störend gewirkt hatte. Die folgende Tabelle V zeigt einen solchen nachträglich gemessenen Wert, der, wie aus dem Temperaturkoeffizienten ersichtlich ist, sehr gut stimmt.

Tabelle V.

Temp.	E.K.	$\frac{dE}{dT}$
498°	0.506	
		0.00057
512°	0.498	
		0.00076
569°	0.455	
		0.00076
644°	0.398[1]	
		0.00099
674°	0.368	

Wenn nach Beendigung der Messung das U-Röhrchen mit dem Chlorsilber aus der Schmelze gehoben wurde, war das Niveau des Chlorsilbers im kurzen Schenkel etwas gesunken, doch war die Berührungsfläche mit dem Chlorzink stets sehr scharf. Das Chlorzink im weiten Glasrohr wurde immer durch Lösen in angesäuertem Wasser untersucht und zeigte vollkommene Löslichkeit oder nur einen geringen Rückstand von Chlorsilber.

Wenn mir so das Stimmen des Kontrollpunktes und die scharfe Trennungsfläche zwischen beiden Salzen die Vermeidung der Diffusion bewiesen hatte, und Thermoströme durch wiederholtes Rühren der Badschmelze sicher ausgeschlossen waren, wenn endlich durch Verwendung von selbst dargestellten Präparaten, deren Reinheit und Gleichmäfsigkeit für jeden Versuch gewährleistet war, auch die letzte Möglichkeit einer Störung ausgeschlossen war, so schien es gerechtfertigt, vollkommen übereinstimmende Resultate zu erwarten. Dennoch zeigten sich Abweichungen bis 0.06 Volt Maximum. Es wurde

[1] Kontrollpunkt.

daher aus fünf Meſsreihen nach der gewöhnlichen Methode das Mittel berechnet. Die Mittelwertskurve zeigt in diesem Falle bis 600° einen geraden Verlauf, krümmt sich dann aber etwas nach unten. Da hier eine einseitige Krümmung vorliegt, so wurde von dem Ersatz der Kurve durch eine Gerade Abstand genommen. Die nachfolgende Tabelle VI giebt die Werte der E.K. und ihre Temperaturkoëffizienten (siehe auch Kurventafel I).

Tabelle VI.

$Zn \mid ZnCl_2 \mid AgCl \mid Ag.$ ⟶

Temp.	E.K.	$\frac{dE}{dT}$
520°	0.496	
		0.00075
530°	0.489	
		0.00075
540°	0.481	
		0.00084
550°	0.473	
		0.00085
560°	0.464	
		0.0009
570°	0.455	
		0.0009
580°	0.446	
		0.0011
590°	0.437	
		0.0011
600°	0.427	
		0 0011
610°	0.416	
		0.0012
620°	0.405	
		0.0011
630°	0.393	
		0.0011
640°	0.382	
		0.0011
650°	0.371	
		0.0011
660°	0.360	
		0.0010
670°	0.349	
680°	0.339	

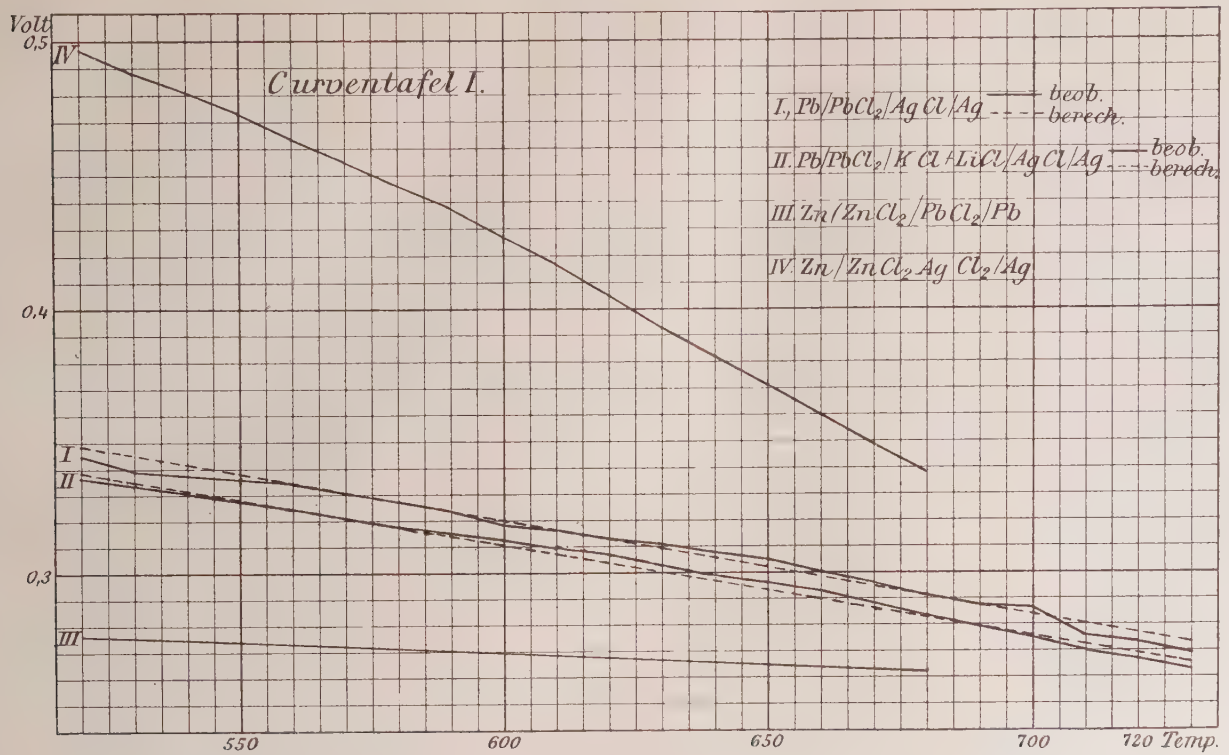
(S. Kurventafel I, S. 30.)

Vergleich dieser Daniellkette mit den Einzelkombinationen.

Aus der Formel für die Einzelkombination $Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl_2$

$$E_t = 1.662 - 0.00075\,(t - 430^0)$$ (siehe Seite 37),

und den Werten der Kette $Ag \mid AgCl \mid Cl_2$ (siehe Seite 42) ergeben sich die in der folgenden Tabelle VII unter $E_1 - E_2$ verzeichneten elektromotorischen Kräfte, welchen die E.K. der Daniellkette $Zn \mid ZnCl_2 \mid AgCl \mid Ag$ gegenübergestellt sind.



Kurventafel I.

Tabelle VII.

Temp.	$E_1 - E_2$	E (Kette)	ε
520°	0.700	0.496	0.204
530°	0.695	0.489	0.206
540°	0.690	0.481	0.209
550°	0.685	0.473	0.212
560°	0.681	0.464	0.217
570°	0.676	0.455	0.229
580°	0.673	0.446	0.227
590°	0.668	0.437	0.231
600°	0.663	0.427	0.236
610°	0.660	0.416	0.244
620°	0.656	0.405	0.251
630°	0.652	0.393	0.259
640°	0.648	0.382	0.266
650°	0.642	0.371	0.271
660°	0.637	0.360	0.277

Resultate der Untersuchung über die drei Daniellketten.

Wie nun aus den bei Vergleichung der Daniellketten mit den Differenzen der entsprechenden Einzelnkombinationen sich ergebenden Zahlen ersichtlich ist, wird die in der Einleitung definierte Differenz

$$\varepsilon = \frac{RT}{n} \ln \frac{p_1}{p_2} + \pi$$

bei keiner der drei untersuchten Ketten gleich Null. Es tritt also der Fall 2 ein, und wir könnten nun die Hypothese einführen, dafs bei geschmolzenen Salzen die Flüssigkeitskette π gleich Null wird. Dann lassen sich die Verhältnisse der Ionenkonzentrationen berechnen. Führt man diese Berechnung nach der in der Einleitung gegebenen Formel aus, so erhält man für eine mittlere Temperatur:

$$\frac{C_{Ag}}{C_{Pb}} = 3.2\,,$$

$$\frac{C_{Pb}}{C_{Zn}} = 2.2\,,$$

$$\frac{C_{Ag}}{C_{Zn}} = 60.2\,;$$

das letzte Verhältnis würde sich aber aus den beiden ersten zu 7.0 berechnen. Der grofse Unterschied der beiden Werte zeigt, dafs

wir zur Vernachlässigung der Flüssigkeitskette nicht berechtigt sind, und es geht aus dieser Untersuchung hervor, daſs bei geschmolzenen Salzen keine einfacheren Beziehungen herrschen, ebenso wie bei wässerigen Lösungen; hiermit und ferner durch die im 3. Teil beschriebenen Verdünnungsketten ist die Analogie zwischen Daniellketten aus geschmolzenen Salzen und jenen aus wässerigen Lösungen dargethan.

Zweiter Teil.

Elektromotorische Kraft der Einzelkombinationen von Chlorzink und Chlorsilber.

Zur Vervollständigung der vorliegenden Untersuchungen war es notwendig, die Einzelkombinationen

$$Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl_2$$
$$\text{und } Ag \mid AgCl \mid Cl_2$$

zu bestimmen. Diese beiden Ketten sind zwar im hiesigen Laboratorium schon mehrmals gemessen worden, allein verschiedene Umstände nötigten, eine Revision und Ergänzung dieser Messungen vorzunehmen.

Die Chlorsilberpolarisation wurde bereits von O. H. Weber[1] zwischen Temperaturen von 650° bis 1100° gemessen. Da jedoch die oben beschriebenen Daniellketten, welche Chlorsilber enthalten, bei tieferen Temperaturen gemessen wurden, so muſste diese Einzelkombination neu bestimmt werden. Zwar hat Czepinski[2] diese Messung bereits innerhalb des gewünschten Temperaturintervalls vorgenommen, allein es standen damals, wie bekannt, bei seiner Arbeit die neuen verfeinerten Methoden, welche auf der sorgfältigen Trennung des Anoden- und Kathodenraumes beruhen, noch nicht zur Verfügung. Lorenz hat bereits darauf hingewiesen, daſs die Messungen von Czepinski an der Chlorsilberkette sicherlich von den Fehlern der damaligen Methode am wenigsten beeinfluſst sind, weil das Silber bei den Temperaturen von 450° bis ca. 700° sehr wenig in der Schmelze löslich ist, und demgemäſs hier am wenigsten De-

[1] l. c.
[2] l. c.

polarisation zu befürchten ist. Immerhin erschien es wünschenswert, auch auf diese Kette die verfeinerten Methoden anzuwenden.

Bezüglich der Polarisation von geschmolzenem Chlorzink gilt ähnliches. Dieselbe ist seit Czepinski nicht wieder gemessen worden, und es war daher geboten, auch auf sie die neuen Erfahrungen und Methoden anzuwenden, umsomehr als inzwischen von H. S. Schultze[1] die Herstellung von gut elektrolysierbarem Chlorzink bekannt geworden ist.

I. Die Polarisation des geschmolzenen Chorzinks.

Nachdem O. H. Weber mit einer Versuchsanordnung bei der Messung der Polarisation von Chlorblei und anderer Schwermetallhalogenide sehr gute Resultate erhalten hatte, war es das Nächstliegende, auch die Chlorzinkpolarisation nach seinem Verfahren zu messen. Verschiedene Versuche, welche in dieser Richtung angestellt wurden, verliefen resultatlos. Einerseits war der Widerstand zu grofs, um einen kräftigen polarisierenden Strom zu erhalten, andererseits bildete sich die Polarisation nicht gut aus, so dafs der Galvanometerausschlag nicht definiert war. Ich wendete daher das **V**-Rohr an und hüllte die Kathode zur Vermeidung von Depolarisation in ein Glasrohr ein, welches einerseits zugeschmolzen war, und in einer Entfernung von ca. 4 cm vom geschlossenen Ende eine 1 bis 2 mm weite Öffnung hatte.

Es war so möglich, mit 24 Volt eine Stromstärke von 0.5 bis 1 Amp. zu erhalten, je nachdem die Temperatur niedrig oder hoch war. Das **V**-Rohr wurde in dem von A. Helfenstein[2] beschriebenen Ofen mit einem Dreibrenner erhitzt. Um einen möglichst guten Temperaturausgleich zu erzielen, brachte ich an dem Ofen folgende Verbesserung an. Es wurde aus starkem Eisenblech eine Rinne gefertigt, welche so gebogen wurde, das das **V**-Rohr bequem hineingelegt werden konnte. Innen war sie mit Asbestpapier ausgekleidet. Diese Rinne hing in dem trapezförmigen Ofen und bewirkte nicht nur einen besseren Temperaturausgleich, indem die drei Flammen das Glasrohr nicht mehr direkt berührten, sondern schützte auch dasselbe gegen Deformation, die bei etwas höherer Temperatur sehr leicht eintritt. War die vordere Thüre des Ofens geschlossen und der Deckel aufgelegt, so gelang es sehr leicht, durch längere Zeit hindurch die Temperatur auf konstanter Höhe zu halten.

[1] l. c. [2] l. c.

Als Elektroden dienten Kohlenstäbe und zwar hatte die Anode einen grösseren Durchmesser (0.6 mm) als die Kathode, um ihre Kapazität zu erhöhen.

Die Temperatur wurde mit demselben Thermoelement, das bei den Daniellketten in Verwendung kam, gemessen.

Die Schaltung bestand aus zwei Stromkreisen, dem Galvanometerstromkreis samt Aichung und dem primären Stromkreis. Sie ist schematisch in folgender Figur 7 dargestellt. In derselben bedeutet:

G das Galvanometer,
W Graphitwiderstand,
Cl Gebrauchsclark,
Z Polarisationszelle,
c_3 und c_4 Kommutatoren,
A Ampèremeter,
R Regulierwiderstand,
B Batterie,
c_1 und c_2 Ausschalter zur doppelpoligen Unterbrechung des primären Stromes.

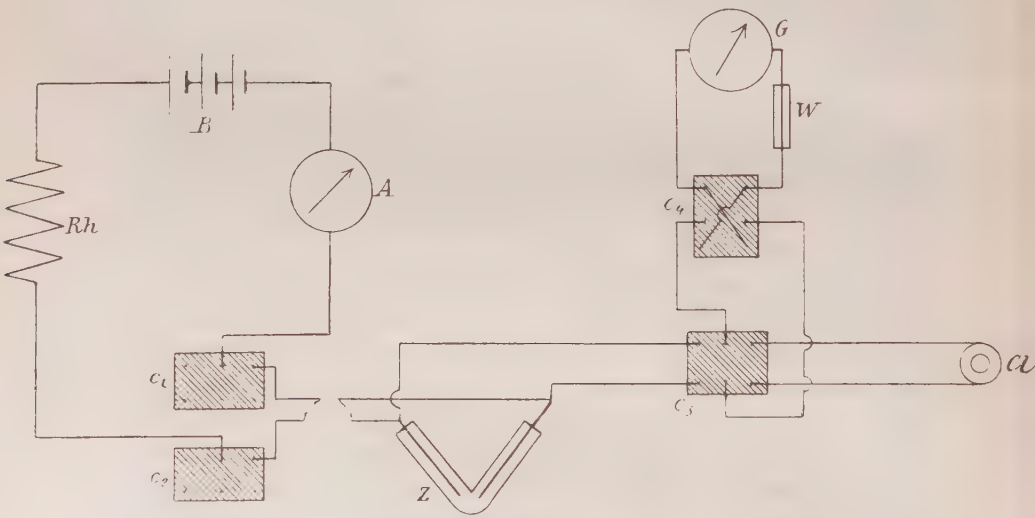


Fig. 7.

c_1 und c_2 waren auf einer Schieferplatte montiert, alle Drähte mittels an der Decke befestigter Porzellanringe durch die Luft gezogen; so waren Erdschlüsse vollständig vermieden.

Die Ausführung der Versuche und der Gang der Messungen gestaltete sich folgendermafsen. Das **V**-Rohr wurde mit Chlorzink gefüllt und dasselbe aufserhalb des Ofens über freier Flamme zum Schmelzen erhitzt. Ich verwendete stets ein Präparat von Th. Gold-

SCHMIDT in Essen, welches vollkommen klar und unter lebhafter Entwickelung von Chlorwasserstoff schmolz. Das gefüllte Rohr setzte ich hierauf in den Ofen und elektrolysierte zunächst mit nicht eingekapselter Kathode solange, bis an derselben keine Wasserstoffabscheidung erkennbar war. Es wurde nun die Kathode in das oben beschriebene Lochrohr gesteckt und weiter elektrolysiert. Die Messung begann bei der höchsten Temperatur, in diesem Falle gegen 700°. War die Temperaturkonstanz eingetreten, so wurde der Hauptstromkreis geschlossen. Die Ausschläge waren vollkommen scharf definiert: das Fadenkreuz bewegte sich nach dem ersten Ausschlag langsam zurück, erreichte nach ca. 20 mm ein Ruhepunkt, indem es um ungefähr 2 mm in der ersten Richtung sich zurückbewegte, blieb zwei Sekunden lang in Ruhe, um sich schliefslich gegen Null zu bewegen. Nur wenn das Fadenkreuz diese eben geschilderte Bewegung machte, wurde der Ruhepunkt notiert. Es war dies immer der Fall, wenn nur die Anode schon mit Chlor gesättigt war. Die Ablesung und Unterbrechung des Hauptstromes wurde in Intervallen von 1 Minute vorgenommen, und zwar wurden gleichviel Ausschläge nach jeder Seite der Skala gemessen. Zwischen je 2 Ablesungen wurde die Temperatur notiert. Meistens blieb die Temperatur so lange konstant, dafs ich nach jeder Seite mindestens 5 Ausschläge messen konnte. Dieselben waren dann immer sehr konstant, wie folgendes Beispiel, das einem der Protokolle entnommen ist, zeigt:

190.8 mm bei 540°			
190.0 „ „ 540°		811.8 mm bei 539°	
190.0 „ „ 539°	kommutiert	811.5 „ „ 539°	
189.5 „ „ 539°		811.2 „ „ 539°	
188.5 „ „ 538°		811.5 „ „ 539°	

So wurde für Temperaturen von ungefähr 50 zu 50° die Polarisation gemessen. Meist bestimmte ich, nachdem die tiefste Temperatur erreicht worden war, noch einen „Kontrollpunkt“.

Die Berechnung erfolgte wieder nach dem früher beschriebenen Verfahren. Die Mittelwerte aus acht Mefsreihen, deren Maximalabweichung ungefähr 0.05 Volt beträgt, stellen die Ordinaten zu den zugehörigen Temperaturen als Abscissen in ein Koordinatensystem eingezeichnet, eine gekrümmte Linie dar, welche um eine Gerade schwankt und durch eine solche ersetzt werden kann. (Siehe Kurventafel II.) Die nachfolgende Tabelle VIII gibt unter $E_{beob.}$ die Mittelwerte aus den 8 Mefsreihen, unter $E_{ber.}$ die nach dem graphischen

Verfahren ermittelten, eine Gerade bildenden Werte der E.K., unter Δ die Differenzen zwischen beiden.

Tabelle VIII.

$Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl_2$ (Kohle).

Temp.	E beob.	E ber.	Δ
430°	1.661	1.662	+0.001
440°	1.652	1.655	+0.003
450°	1.643	1.647	+0.004
460°	1.633	1.640	+0.007
470°	1.628	1.632	+0.004
480°	1.622	1.625	+0.003
490°	1.617	1.617	0.000
500°	1.611	1.610	−0.001
510°	1.603	1.602	−0.001
520°	1.596	1.595	−0.001
530°	1.588	1.587	−0.001
540°	1.583	1.580	−0.003
550°	1.576	1.572	−0.004
560°	1.570	1.565	−0.005
570°	1.561	1.557	−0.004
580°	1.552	1.550	−0.002
590°	1.544	1.542	−0.002
600°	1.535	1.535	0.000
610°	1.528	1.527	−0.001
620°	1.521	1.520	−0.001
630°	1.513	1.512	−0.001
640°	1.504	1.505	+0.001
650°	1.494	1.497	+0.003
660°	1.483	1.490	+0.007
		Mittlerer Fehler ±0.0065	

Von den Differenzen Δ sind ungefähr ebensoviel positiv wie negativ, die Lage der Geraden entspricht also der geforderten Bedingung, dafs ungefähr gleich viele Punkte der Mittelwertskurve oberhalb wie unterhalb ihr liegen.

Aus den Werten der E.K. der Polarisation für 430° und 660° ergiebt sich der Temperaturkoëffizient zu

$$\frac{dE}{dT} = \frac{1.6623 - 1.4895}{-230} = -0.000751.$$

Die E.K. der Polarisation von geschmolzenem Chlorzink läfst sich demnach darstellen durch die Formel:

$$E_{t>430^0} = 1.662 - 0.000751\ (t - 430^0).$$

Vergleicht man meine Werte der Polarisation mit den von Czepinski gefundenen, so zeigt sich, dafs letztere um ca. 0,1 Volt niedriger liegen als erstere, während der Temperaturkoëffizient der gleiche ist. Durch die Schärfe meiner Ausschläge und die Thatsache, dafs keine der acht Messreihen, welche ich ausführte mit Czepinski's Werten, übereinstimmt (meine niedrigsten Werte liegen noch immer um 0.08 Volt höher), kann wohl mit Sicherheit angenommen werden, dafs Czepinski's Versuchsanordnung ungünstig war, seine Werte also depolarisiert sein müssen. Dasselbe hat bekanntlich O. H. Weber nachgewiesen. Garrard[1] fand den Zersetzungspunkt von geschmolzenem Chlorzink bei 467° zu 1.505 Volt, entsprechend dem später noch zu besprechenden Umstand, dafs sein Trog noch viel stärker der Depolarisation ausgesetzt gewesen sein mufs, als dies bei Czepinski's Versuchen der Fall war.

Um die dem chemischen Prozefs

$$Zn + Cl_2 = ZnCl_2$$

entsprechende Wärmetönung zu berechnen, bedienen wir uns der v. Helmholtz'schen Formel:

$$Q = n.\ 23041 \left[E - T\,\frac{dE}{dT}\right]$$

Darin bedeutet n die Wertigkeit der Reaktion, E die elektromotorische Kraft, $\frac{dE}{dT}$ ihren Temperaturkoëffizienten. Da letzterer über das ganze Temperaturintervall, innerhalb welchem gemessen wurde, konstant ist, so wird

$$Q = 2 \times 23041\ [1.662 + (273 + 430)\,0.000751]$$
$$= 100.93 \text{ Cal. für alle Temperaturen.}$$

Um diese Zahl mit der aus den thermochemischen Daten berechenbaren Wärmetönung vergleichen zu können, müssen wir von ihr das Wärmeäquivalent der von der Atmosphäre bei der Vereinigung von 1 Grammatom Zink mit 1 Mol Chlor geleisteten Arbeit

[1] *Z. anorg. Chem.* **25**, 273.

abziehen. Diese Arbeit beträgt $m\,R\,T$ cal., wenn m die Anzahl der bei der Reaktion verschwindenden Gasmoleküle bedeutet. In der folgenden Tabelle IX sind unter A diese Arbeitsbeträge und unter $U - A = U_{\text{el.}}$ die auf elektrischem Wege gewonnenen Wärmetönungen verzeichnet.

Die molekulare Bildungswärme des Chlorzinks beträgt nach Thomsen 97.2 Cal. bei 18°; um diesen Wert für die entsprechenden Temperaturen umzurechnen, benützen wir die allgemeine Formel:

$$Q_t = Q_0 + m_1 \int_0^t c_1\,dt + m_2 \int_0^t c_2\,dt + S_1 + S_2 - \left(m \int_0^t c\,dt + S\right).$$

Die daraus sich ergebenden Zahlen sind unter $U_{1\text{ therm.}}$ verzeichnet.[1]

Da sich nun aus der Messung der Polarisation die Thatsache ergeben hat, dafs $\frac{dE}{dT}$ konstant ist, so wird auch $U_{\text{el.}}$ konstant und

$$\frac{dU}{dT} = 0.$$

Daraus ergiebt sich, wie dies bereits Lorenz[2] gezeigt hat, dafs innerhalb des gemessenen Temperaturintervalles bei jeder Temperatur die Molekularwärme des Reaktionsproduktes gleich der Summe der Atomwärmen der reagierenden Bestandteile, und daher

$$U_t = U_0 + S_{\text{Zn}} - S_{\text{Zn Cl}_2},$$

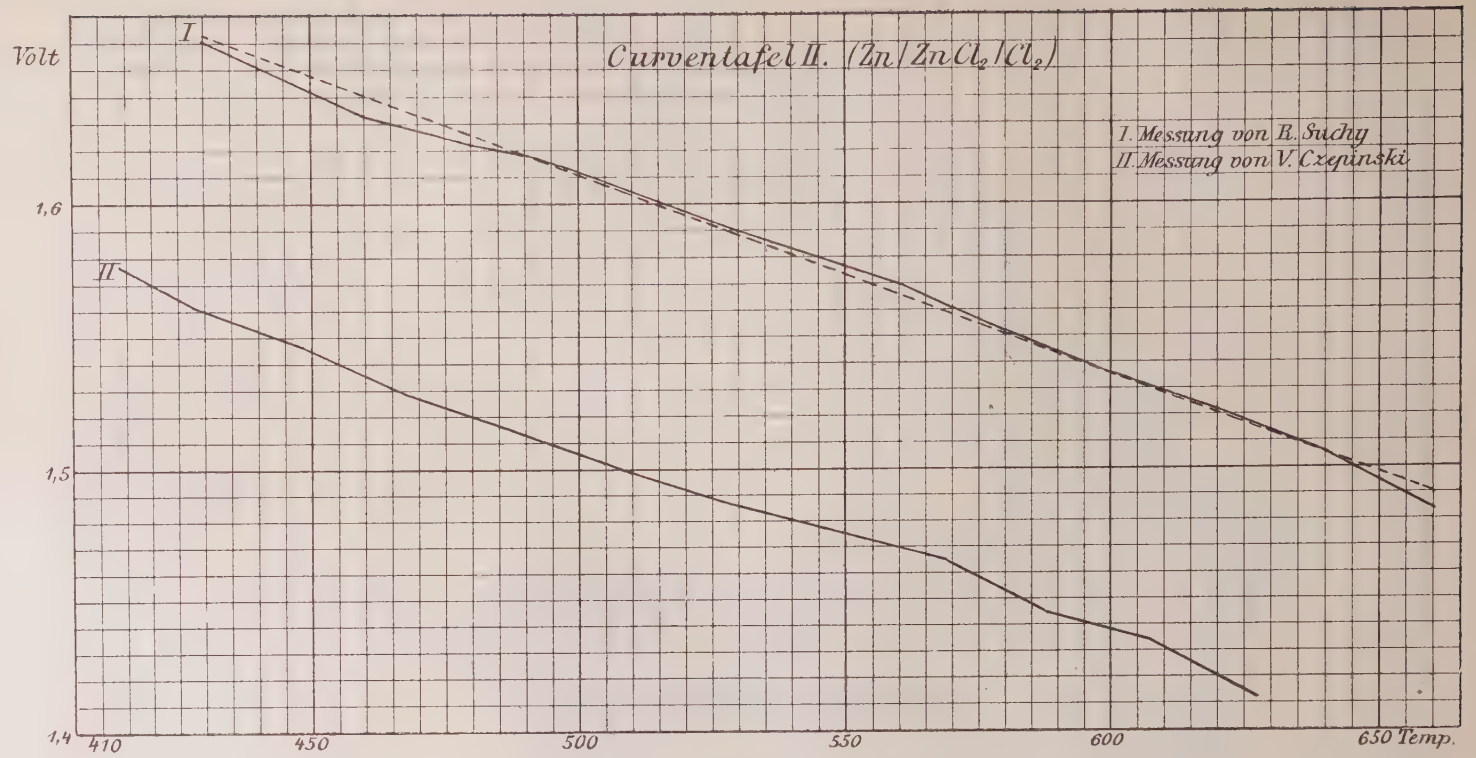
worin S_{Zn} die latente Schmelzwärme des Zinks und $S_{\text{Zn Cl}_2}$ die des Chlorzinks ist, welche nicht bekannt ist. In der letzten Reihe der folgenden Tabelle befindet sich die so berechnete Wärmetönung $U_{2\text{ therm.}}$ verzeichnet.

$$U = \text{konst.} = 97.2 + 1.829 - S = 99.03 - S \text{ Cal.}$$

Tabelle IX.

Temp.	U	A	$U - A - U_{\text{el.}}$	$U_{1\text{ therm.}}$	$U_{2\text{ therm.}}$
450°	100.93 Cal.	1.45	99.48 Cal.	$97.59 - S$	$99.03 - S$
500°		1.55	99.38 „	$97.46 - S$	
550°		1.65	99.28 „	$97.39 - S$	
600°		1.75	99.18 „	$97.27 - S$	
650°		1.85	99.08 „	$97.16 - S$	

[1] Die ausführliche Berechnung findet man in V. Czepinski's Abhandlung.
[2] *Z. anorg. Chem.* **22**, 249.



Kurventafel II.

II. Die Polarisation des geschmolzenen Chlorsilbers.

Da die E.K. der Polarisation des geschmolzenen Chlorsilbers bei einer Temperatur gemessen werden sollte, bei welcher das Silber noch nicht schmilzt und sich daher bei der Elektrolyse in Dendriten ausscheidet, wurde, anstatt zu polarisieren, eine Anode aus gasförmigem Chlor angewendet.

Die Einrichtung der Zelle war folgende: In ein Porzellanrohr, wie ich es bei den Daniellketten stets verwendet habe, kam die schon früher erwähnte Badschmelze aus Chlorkaliumchlorlithium. Das Chlorsilber befand sich in einem Glasrohr von 13 mm Durchmesser und 25 cm Länge, welches einerseits rund zugeschmolzen war und in der Badschmelze erhitzt wurde. Die Elektroden, ein Silberdraht und eine Dochtkohle ohne Füllung wurden in 10 mm weite, unten zugeschmolzene Glasröhrchen gesteckt, welche 35 mm vom unteren Ende entfernt ein Loch von 1 mm Weite hatten. Der Silberdraht war aufserdem durch ein engeres Glasröhrchen, welches nicht bis ans untere Ende reichte, sondern nur den Silberdraht in der Höhe der Öffnung gegen diffundiertes Chlor schützen sollte, gesteckt. Es hatte sich bei einem Vorversuch gezeigt, dafs die Silberelektrode in der Höhe des Loches durchgefressen war. Durch die Dochtkohle wurde elektrolytisch entwickeltes und sorgfältig getrocknetes Chlor geleitet. Die folgende Figur 8 zeigt die Versuchsanordnung.

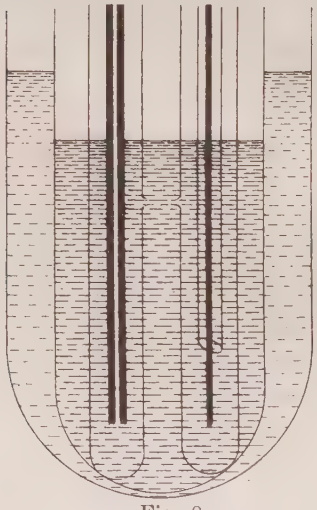


Fig. 8.

Die Heizung wurde in einem inzwischen im hiesigen Institut verfertigten elektrischen Ofen mit dem von der städtischen Centrale gelieferten Wechselstrom bewerkstelligt. Da die Konstruktion dieses Ofens bereits Gegenstand einer Publikation war, will ich hier nicht näher darauf eingehen, sondern nur das Prinzip erwähnen: Ein Kohlecylinder, der das mit Asbestpapier umwickelte Porzellanrohr aufnimmt, wird beim Durchgang eines Stromes von hoher Intensität infolge seines Widerstandes sich erhitzen, und zwar wenn die Wandstärke überall die gleiche und das Material homogen ist, sehr gleichmäfsig. Die Stromzuführung erfolgt mittels zweier das obere und

untere Ende des Cylinders umfassender Polschuhe, welche hohl sind und eine Wasserkühlung ermöglichen. Es ist klar, daſs mittels eines Regulierwiderstandes die Stromstärke und damit die Temperatur sehr gleichmäſsig variiert werden kann. Ferner will ich noch ausdrücklich darauf hinweisen, daſs elektrolytische Thermoströme bei dieser Art von Heizung, bei der das Porzellanrohr am ganzen Umfang und auf einer Höhe von ca. 15 cm erhitzt wird, wohl ganz sicher ausgeschlossen sind.

Der Gang der Messungen war derselbe, wie er bei den Daniellketten eingehalten worden war. Nachdem ich die Zelle zusammengesetzt hatte, untersuchte ich jedesmal, ob auch ohne Einleiten von Chlor sich thatsächlich keine elektromotorische Kraft zeige. Bei einem Versuch blieb das Galvanometer von Anfang an auf Null, bei den zwei folgenden erhielt ich zu Beginn der Messung einen Ausschlag von 10 mm Maximum, und zwar ging der Strom in der Kette vom Silber zur Kohle. Diese E.K., deren Entstehung ich nicht zu erklären vermag, umsomehr, als der Silberdraht keine Ansätze von Silberdendriten zeigte, nahm mit der Zeit ab und wurde nach ungefähr $^1/_2$ Stunde fast Null, indem der Ausschlag auf 0.5—1 mm zurückging. War dieser Zustand erreicht, so wurde durch die Kohle Chlor eingeleitet. Nach wenigen Minuten stellte sich nun ein konstanter Ausschlag ein, den ich alle 30 Sekunden ablas. Für einen Temperaturpunkt wurden wieder zahlreiche Ablesungen gemacht unter mehrfacher Kommutierung des Ausschlages, welcher bei konstanter Temperatur ebenfalls sehr konstant war. Drei Meſsreihen zeigten daher auch vollkommene Übereinstimmung, d. h. die Maximalabweichung beträgt 0.008 Volt, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle X.

Ag | AgCl | Cl_2 (Kohle).

Meſsreihe I.			Meſsreihe II.			Meſsreihe III.		
Temp.	E.K.	$\frac{dE}{dT}$	Temp.	E.K.	$\frac{dE}{dT}$	Temp.	E.K.	$\frac{dE}{dT}$
480°	0.900		465°	0.908		475°	0.903	
528°	0.896	0.00008	470°	0.907	0.00008	527°	0.889	0.00026
575°	0.883	0.00027	502°	0.901	0.00021	576°	0.877	0.00025
615°	0.869	0.00036	524°	0.895	0.00025	606°	0.868	0.00029
701°	0.827	0.00049	565°	0.883	0.00030	627°	0.861	0.00033
			594°	0.874	0.00029	696°	0.823	0.00055
			674°	0.844	0.00038			

Zur Berechnung des Mittelwertes schlug ich wieder das allgemein bei diesen Messungen angewandte Verfahren ein. Diesmal zeigte die Mittelwertskurve eine deutliche Krümmung, wie dies die Temperaturkoëffizienten der folgenden Tabelle ausdrücken. Es wurde daher keine Gerade an Stelle der Mittelwertskurve als endgültiges Resultat angenommen. Die Tabelle XI giebt unter E.K. die elektromotorische Kraft der Kette, unter $\frac{dE}{dT}$ ihre Temperaturkoëffizienten, U sind die Änderungen der Gesamtenergie, A die äufsere Arbeit, $U - A$ die mit den aus thermochemischen Daten berechneten Wärmetönungen vergleichbaren Änderungen der freien Energie, welche in der vorletzten Spalte angeführt sind. Die letzte Reihe enthält die Differenzen $U_{el.} - U_{therm.}$

Tabelle XI.

Ag | AgCl | Cl_2 (Kohle).

Temp.	E.K.	$\frac{dE}{dT}$	U (Cal.)	$A = \frac{RT}{2}$	$U - A$	$U_{therm.}$	A
480°	0.902		24.00	0.75	23.25	$28.14 - S$	$-(4.90 - S)$
490°	0.900	0.0002	23.98	0.76	23.22		
500°	0.898	0.0002	24.21	0.77	23.44	$28.11 - S$	$-(4.67 - S)$
510°	0.896	0.0002	24.23	0.78	23.45		
520°	0.894	0.0002	24.64	0.79	23.85		
530°	0.892	0.0002	25.61	0.80	24.81		
540°	0.890	0.0002	25.61	0.81	24.80		
550°	0.887	0.0003	25.61	0.82	24.78	$28.00 - S$	$-(3.22 - S)$
560°	0.884	0.0003	25.55	0.83	24.72		
570°	0.881	0.0003	25.90	0.84	25.06		
580°	0 879	0.0002	26.33	0 85	25.48		
590°	0.875	0.0004	26.69	0.86	25.83		
600°	0.872	0.0003	27.10	0.87	26.23	$27.93 - S$	$-(1.70 - S)$
610°	0.869	0.0003	27.72	0.88	26 84		
620°	0.865	0.0004	28.61	0.89	27.72		
630°	0.861	0.0004	29.70	0.90	28.80		
640°	0.856	0.0005	28.70	0.91	27.79		
650°	0.852	0.0004	29.72	0.92	28.80	$27.84 - S$	$-(0.96 - S)$
660°	0.846	0.0006	29.70	0.93	28.77		
670°	0.842	0.0004					
	Mittlerer Fehler ±0.001						

$U_{\text{therm.}}$ ist unter Zugrundelegung der allgemeinen Gleichung:

$$U_t = U_0 + m_1 \int c_1 \, dt + m_2 \int c_2 \, dt + S_1 + S_2 - (m \int c \, dt + S)$$

aus folgenden thermochemischen Daten berechnet worden.

Es ist $U_0 = 29.4$ Cal. bei 18° nach Thomsen und Berthellot

die spez. Wärme des Chlors nach Strecker
zwischen 18—350° 0.1155,
die spez. Wärme des Silbers nach Le Verrier
zwischen 0—260° 0.0565,
zwischen 260—660° 0.0750,
die spez. Wärme des Chlorsilbers nach Ehrhardt
zwischen 16—100° 0.0911,
zwischen 100—360° 0.0978.

Für höhere Temperaturen als 360° ist die spezifische Wärme des Chlorsilbers nicht bekannt; sie wurde bei obiger Berechnung gleich 0.0978 angenommen. Ebenso ist die latente Schmelzwärme des Chlorsilbers (S) nicht bekannt. Aus der Differenz $U_{\text{el.}} - U_{\text{therm.}}$ ergiebt sich diese Schmelzwärme zu 4.9 Cal. bei 500° übereinstimmend mit Weber's Messungen. Der Gang des Temperaturkoëffizienten der freien Energie mit der Temperatur beweist, dafs hier der Satz: Summe der Atomwärmen der reagierenden Bestandteile gleich Molekularwärme des Reaktionsproduktes, nicht gültig ist. Die spez. Wärme des Chlorsilbers wird jedenfalls mit der Temperatur stark zunehmen.

Revision der vorhandenen Messungen.

In der folgenden Tabelle XII sind die verschiedenen Messungen der Chlorsilberkette zusammengestellt. Kolonne I enthält meine Resultate, II diejenigen Czepinski's, III die nach der von O. H. Weber gefundenen Formel extrapolierten Werte der E.K., und unter IV sind noch die wenigen Werte eingetragen, welche Garrard[1] aus der Bestimmung der Zersetzungsspannung gefunden hat.

An diese Tabelle läfst sich folgende Diskussion knüpfen. Die von mir erhaltenen Werte stimmen in überraschender Weise mit den Messungen von Czepinski überein, hingegen liegen die Werte von O. H. Weber durchwegs höher, diejenigen von Garrard nie-

[1] l. c.

Tabelle XII.

Temp.	I	II	III	IV
480°	0.902	0.903	0.930	
500°	0.898	0.897	0.925	
520°	0.894	0.891	0.920	
536°				0.760
540°	0.890	0.886	0.915	
560°	0.884	0.882	0.909	0.752
580°	0.879	0.878	0.904	
600°	0.872	0.871	0.898	
614°				0.713
620°	0.865	0.865	0.893	
630°				0.701
640°	0.856	0.860	0.888	
660°	0.842	0.854	0.882	

driger. Der Temperaturkoëffizient von Garrard ist dementsprechend gröfser in völliger Übereinstimmung mit den Regeln, welche Lorenz[1] über das Verhältnis von Temperaturkoëffizient zur Polarisation entwickelt hat. Um nun eine Entscheidung zu treffen, welche von diesen Messungsreihen als die wahrscheinlichste anzusehen ist, müssen wir nach Lorenz[1] die Stromausbeuteverhältnisse berücksichtigen.

Leider besitzen wir keine direkte Bestimmungen der Stromausbeutecurve für Chlorsilber. Unter der Annahme der Richtigkeit der Kolonne III hat jedoch Lorenz die Stromausbeute im **V**-Rohr zwischen 460—600° zu ca. 97 % berechnet und damit gezeigt, dafs jedenfalls die Stromausbeute eine sehr hohe ist. Nun ist aber zu bemerken, dafs meine Versuche in einem Kapselapparat vorgenommen worden sind und sich aufserdem auf die synthetische Kette Ag | AgCl | Cl_2 beziehen, sodafs also die Stromausbeute 100 % betragen dürfte. Demgemäfs mufs die Stromausbeute bei Chlorsilberelektrolyse im **V**-Rohr bei den Versuchen Czepinski's ebenfalls eine so gut wie quantitative gewesen sein, und es wird dadurch die Annahme gerechtfertigt, dafs die Werte der Kolonne III zu hoch liegen müssen. O. H. Weber hat selbst bereits diese Vermutung in seiner Abhandlung ausgesprochen und betont, dafs sein Silber wegen der hohen Temperatur alkalihaltig gewesen sein dürfte. Garrard erhielt seine Werte aber durch Messung in einem Troge, bei welchem

[1] *Z. anorg. Chem.* **23**, 97.

enorm grofse Depolarisationen stattfinden, dementsprechend sind seine Werte zu niedrig und sein Temperaturkoëffizient zu grofs.

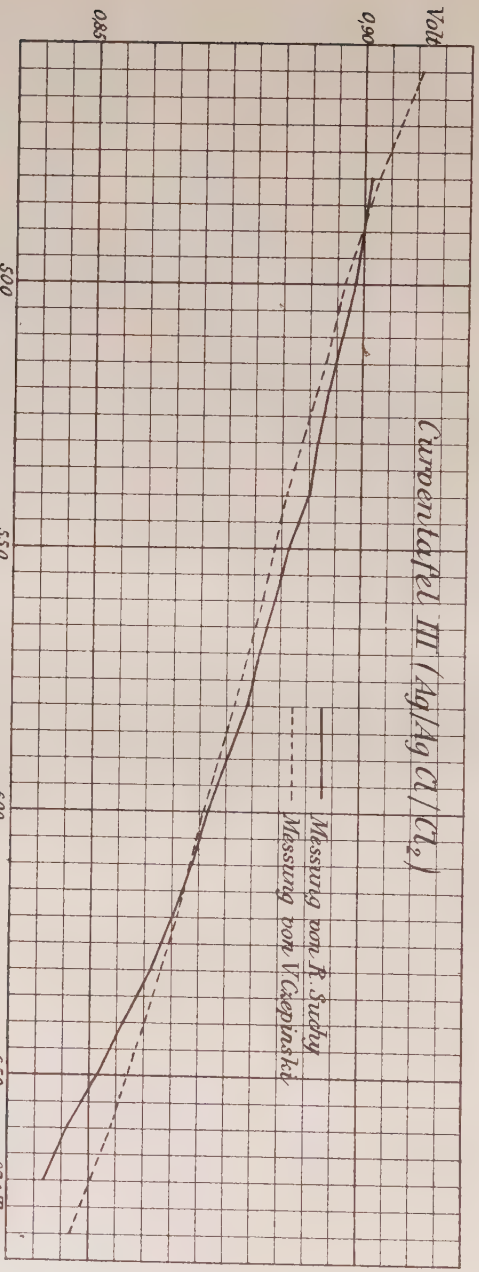
Alle vier Autoren berechnen aus ihren Polarisationen und den zugehörigen Temperaturkoëffizienten nahezu die gleiche Wärmetönung, nämlich:

O. H. Weber bei 650° 25.21 Cal.,
V. Czepinski zwischen 460° u. 640° 25.73 Cal. im Mittel,
R. Suchy zwischen 480° u. 660° 23.24—28.8 Cal.,
Ch. Garrard zwischen 536° u. 630° 29.8 Cal.

Es bildet dies einen frappanten Beleg für die von Lorenz hervorgehobene Thatsache, dafs die ungefähre Übereinstimmung einer elektromotorisch gemessenen Wärmetönung mit der thermochemisch berechneten (in diesem Falle 28.1—27.9 Cal. ohne Abzug der Schmelzwärme des Chlorsilbers) keinen Beweis für die Richtigkeit irgend einer Polarisationsbestimmung bietet, weil diese Art der Vergleichung eine viel zu unempfindliche ist. Ich erwähne dies hier ausdrücklich, weil Garrard aus dieser Übereinstimmung auf die Richtigkeit seiner Messungen schliefsen zu müssen glaubt.

Man mufs daher zur Entscheidung, welche der vier Messungen für die richtige zu halten ist, ausschliefslich die Kritik der Methoden gelten lassen. Bei der grofsen Übereinstimmung meiner Messungsergebnisse mit denen von Czepinski ist nun zu bedenken, dafs wir in sehr verschiedenen Apparaten gearbeitet haben und meine Messungen sich ausschliefslich auf die Kette Ag | AgCl | Cl_2 beziehen, während Czepinski wohl auch diese Kette, aber hauptsächlich die Polarisation gemessen hat. Wenn nun zwei im Wesen verschiedene Methoden (Polarisation und Kette) unter Anwendung vollständig verschiedener Apparate so nahe Übereinstimmung der Resultate ergeben, so können letztere (I und II) wohl als die richtigen bezeichnet werden.

Auch sei bemerkt, dafs bei genauer Betrachtung die unter I und II verzeichneten Werte mit ihren Temperaturkoëffizienten der thermochemisch berechneten Wärmetönung in der That am nächsten kommen.



Kurventafel III.

Dritter Teil.

Chlorsilberkonzentrationsketten.

Mifst man Ketten, welche nach dem Typus

$$\mathrm{Pb} \mid \mathrm{PbCl_2} \mid \mathrm{MX} \mid \mathrm{M}$$

zusammengesetzt sind und sich nur durch die Konzentration des Metallhalogenides MX voneinander unterscheiden, so kommt die Differenz je zweier solcher Kombinationen einer Konzentrationskette des Salzes MX gleich, wie folgende unter der Voraussetzung der Gültigkeit der NERNST'schen Formel gegebene Anleitung zeigt. Die E.K. obiger Kette ist:

$$E_1 = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{\mathrm{Pb}}}{p_{\mathrm{Pb}}} - \frac{RT}{n} \ln \frac{P_m}{p_{m1}},$$

die einer anderen mit der Konzentration c_2 des Salzes MX:

$$E_2 = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{\mathrm{Pb}}}{p_{\mathrm{Pb}}} - \frac{RT}{n} \ln \frac{P_m}{p_{m2}}.$$

Ihre Differenz beträgt:

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{n} \ln \frac{p_{m1}}{p_{m2}} = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

wenn c_1 und c_2 die Ionenkonzentrationen des Metalles M in zwei verschiedenen Lösungen bezeichnen; dieser Ausdruck ist aber nichts anderes als die Formel der E.K. einer Konzentrationskette:

$$\mathrm{M} \mid \underset{c_2}{\mathrm{MX}} \mid \underset{c_1}{\mathrm{MX}} \mid \mathrm{M}.$$

Man kann daher aus solchen Messungen einen Einblick in die Ionenkonzentrationsverhältnisse geschmolzener Salze gewinnen.

Ich habe solche Ketten mit Lösungen von Chlorsilber in Chlorlithium-Chlorkalium gemessen. Die Konzentrationen wurden durch Bestimmung der spezifischen Gewichte dieser Mischungen im geschmolzenen Zustande nach einer von P. RIEDER[1] ausgearbeiteten Methode ermittelt. Die Messungen erfolgten in derselben Weise wie bei den von mir beschriebenen Daniellketten, das Blei mit dem Chlorblei wurde in einem Lochrohr in die geschmolzene Chlorsilberlösung getaucht, der Silberstab befand sich ebenfalls in

[1] Diese Untersuchung wird demnächst publiziert werden.

einem Lochrohr, um ihn vor etwa herausdiffundiertem Chlorblei zu schützen. Dafs zu diesen Ketten als konstanter Bestandteil Blei und Chlorblei verwendet wurden, ist in der Eigenschaft letzteren Salzes, im geschmolzenen Zustand sich nur schwierig mit anderen geschmolzenen Salzen zu vermischen, begründet. Dank dieses Verhaltens waren denn auch die Ausschläge im Galvanometer sehr konstant, und die Übereinstimmung verschiedener Mefsreihen eine sehr befriedigende. In folgender Tabelle sind die Werte der E.K. einer Kette mit 1.858-normal Chlorsilberlösung verzeichnet.

Tabelle XIII.

Pb | $PbCl_2$ | 1.858-n AgCl | Ag.

Temp.	E.K.	$\frac{dE}{dT}$	Temp.	E.K.	$\frac{dE}{dT}$
525°	0.182		610°	0.118	
		0.00074			0.00010
530°	0.179		620°	0.108	
		0.00008			0.00010
540°	0.171		630°	0.098	
		0.00007			0.00009
550°	0.164		640°	0.089	
		0.00008			0.00010
560°	0.156		650°	0.079	
		0.00007			0.00010
570°	0.149		660°	0.069	
		0.00007			0.00010
580°	0.142		670°	0.059	
		0.00007			0.00007
590°	0.135		680°	0.052	
		0.00008			
600°	0.127				

In ganz derselben Weise wurde eine Kette mit einer 0.035-normalen Chlorsilberlösung gemessen; die Werte ihrer E.K. giebt die nächste Tabelle XIV.

Tabelle XIV.

Pb | $PbCl_2$ | 0.035-n AgCl | Ag.

Temp.	E.K.	$\frac{dE}{dT}$	Temp.	E.K.	$\frac{dE}{dT}$
460°	+0.051		560°	−0.048	
		−0.0009			+0.0011
470°	+0 042		570°	−0.059	
		−0.0009			+0.0011
480°	+0.033		580°	−0.070	
		−0 0009			+0.0007
490°	+0.024		590°	−0.077	
		−0.0008			+0.0010
500°	+0.016		600°	−0.087	
		−0.0008			+0.0010
510°	+0.008		610°	−0.097	
		±0.0012			+0.0014
520°	−0.004		620°	−0.111	
		+0.0010			+0.0014
530°	−0.014		630°	−0.125	
		+0.0011			+0.0014
540°	−0.025		640°	−0.139	
		+0.0011			
550°	−0.036				

Das positive Zeichen bedeutet, daſs der positive Strom in der Kette vom Blei zum Silber geht, das negative die umgekehrte Stromrichtung.

Wie man aus den Tabellen ersieht, sind die E.K. dieser Ketten gegenüber der E.K. der Kette mit unverdünntem Chlorsilber bedeutend erniedrigt, wie sich dies aus der Formel ergiebt und auch dem Verhalten von Daniellketten mit wässerigen Lösungen entspricht. Interessant ist die Thatsache, daſs sich auch die „Umkehrung“ des Daniellelementes bei geschmolzenen Salzen hat verwirklichen lassen. Daſs es hierbei nicht nötig war, bis zu analytisch nicht mehr nachweisbaren Konzentrationen herabzugehen, wie dies bei wässerigen Lösungen der Fall ist, ergiebt sich aus dem mathematischen Ausdruck für die Erniedrigung der E.K. pro Abnahme des Konzentrations-Verhältnisses um eine Zehnerpotenz, welcher lautet

$$0.0002 \times T \text{ Volt.}$$

Nun wird in dem vorliegenden Falle das T viel gröſser als bei wässerigen Lösungen, und der Einfluſs der Temperatur muſs sich daher in stärkerem Maſse geltend machen. Der Umkehrpunkt liegt bei der verwendeten Konzentration bei 517°.

Wir wollen nun diese Ketten mit der Daniellkombination $Pb \mid PbCl_2 \mid AgCl \mid Ag$ vergleichen. Zunächst sei die v. Helmholtz'sche Formel auf sie angewendet; dieselbe lautet

$$E = q + T\frac{dE}{dT},$$

worin q die Wärmeströmung des stromliefernden chemischen Prozesses bedeutet. Setzt man darin für E und $\frac{dE}{dT}$ die experimentell ermittelten Werte der elektromotorischen Kraft und ihres Temperatur-Koëffizienten, so läſst sich q berechnen. Man erhält so für die Kette mit unverdünntem Chlorsilber

	$q_1 = 14.6$ Cal.
für die mit $1.858 - n$ AgCl	$q_2 = 17.9$ „
für die mit $0.035 - n$ AgCl	$q_3 = 20.5$ „

Es zeigt sich also, daſs die Wärmetönung der Reaktion

$$Pb + 2AgCl = PbCl_2 + 2Ag$$

mit der Verdünnung des Chlorsilbers wächst, d. h. die Lösungswärme von Chlorblei hat einen positiven Wert.

Aus der obigen Ableitung ergab sich für die Differenz der beiden Ketten mit verschiedener Chlorsilber-Konzentration

$$E_2 - E_3 = \frac{RT}{n} \ln \frac{p_{m2}}{p_{m3}},$$

welche Gleichung für den vorliegenden Fall die Form

$$E_2 - E_3 = 0.0002\, T \log \frac{c_2}{c_3}$$

annimmt.

Setzt man für c_2 und c_3 die Werte ein unter der Voraussetzung, dafs das Chlorsilber in den angewandten Konzentrationen ($c_2 = 1.858$ und $c_2 = 0.035$) vollständig dissoziiert ist, so müfste sich die Differenz

$$\varepsilon = E_2 - E_3$$

aus Rechnung und Experiment übereinstimmend ergeben. Die folgende Zusammenstellung giebt ε (berechnet) und ε (beobachtet) für verschiedene Temperaturen.

Temp.	ε (berechn.)	ε (beob.)	Δ
530°	0.276	0.192	0.083
600°	0.300	0.214	0.086
640°	0.314	0.227	0.087

Die Differenzen Δ sind zu grofs. um Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden zu können, betragen sie doch beinahe ein Drittel der berechneten Werte. Man könnte sich als ihre Ursache Flüssigkeitsketten zwischen Chlorblei und Chlorsilberlösung vorstellen, doch kann die Differenz zweier solcher annähernd gleicher Ketten (und nur diese käme hier in Betracht) keine so hohen Werte annehmen. Als einzige Erklärung ergiebt sich der Schlufs, dafs die Voraussetzung, auf welcher diese Rechnung fufst, falsch ist, dafs das Chlorsilber in den Lösungen nicht vollständig dissoziiert ist.

Berechnet man umgekehrt aus den ε beob. mit Hilfe der Formel

$$\varepsilon = 0.0002\, T \log \frac{c_2}{c_3}$$

das Konzentrationsverhältnis $\frac{c_2}{c_3}$, so ergiebt sich

für 530°	15.7	anstatt 52.6 wie es bei vollständiger Dissoziation sein müfste.
„ 600°	16.9	
„ 640°	17.5	

Der Gang dieser Werte mit der Temperatur läfst erkennen, dafs die Dissoziation der konzentrierteren Lösung bei steigender Temperatur stärker zunimmt als die der verdünnteren.

Nimmt man in der 0.035-normalen Lösung das Chlorsilber als vollständig ionisiert an, was im Vergleich mit wässerigen Lösungen einigermafsen gerechtfertigt erscheint, so lassen sich einige Berechnungen anstellen, welche Aufschlüsse qualitativer Natur über die Dissoziationsverhältnisse bei geschmolzenen Elektrolyten geben.

Für die Ionenkonzentration der 1.858-n. Lösung folgt aus obigen Verhältniswerten, wenn $c_3 = 0.035$ gesetzt wird

$$\begin{aligned} c_2 &= 0.55 \text{ bei } 530^\circ \\ &\quad 0.59 \text{ „ } 600^\circ \\ &\quad 0.62 \text{ „ } 640^\circ \end{aligned}$$

woraus sich der Dissoziationsgrad zu

$$\alpha = \frac{0.59}{1.858} = 33\,\%$$

im Mittel ergiebt.

Dieselben Rechnungen lassen sich nun ausführen durch Vergleichung der Kette mit reinem Chlorsilber mit jener, welche die 0.035-n. Lösung enthält.

Es ist für 520°

$$\begin{aligned} E_1 &= 0.349 \\ E_3 &= -0.004 \\ E_1 - E_3 &= 0.353 = 0.0002\,(520 + 273) \log \frac{x}{0.035} \end{aligned}$$

und daraus $x = 5.76$.
Ebenso berechnet sich $x = 7.47$ für 580°
und $x = 9.5$ „ 640°.

Das geschmolzene Chlorsilber hat das spez. Gew. 4.835, seine Konzentration beträgt daher 33.6; der Dissoziationsgrad von geschmolzenem Chlorsilber ist daher

$$\alpha = \frac{5.76}{33.6} \text{ bis } \alpha = \frac{9.5}{33.6} \text{ oder } 17\text{—}28\,\%.$$

Es zeigt sich, dafs der Dissoziationsgrad von reinem Chlorsilber also beinahe denselben Wert annehmen kann, wie der des Chlorsilbers in einer 1.858-n. Lösung in Chlorkalium-Chlorlithium. Er wird sogar gröfser werden bei noch höherer Temperatur, wie dieselbe Rechnung, bei der die Werte für die Kette mit verdünntem Chlorsilber bis 730° extrapoliert wurden, angiebt. Man erhält so

für reines AgCl bei 730° $\alpha \doteq 60\,\%$
und für 1.858-n. AgCl „ 730° $\alpha \doteq 40\,\%$.

Diese scheinbar widersprechenden Zahlen lassen sich jedoch vollkommen ungezwungen erklären, wenn man bedenkt, dafs das Lösungsmittel Chlorkalium-Chlorlithium die Dissoziation des Chlorsilbers stark zurückdrängen mufs, wie dies aus dem Massenwirkungsgesetz folgt. Auch erscheint es gerechtfertigt anzunehmen, dafs der Einflufs der Temperatur hier ein bedeutend stärkerer ist als bei wässerigen Lösungen. Die Spaltung von reinem Chlorsilber wird sich bei steigender Temperatur rascher vollziehen, als wenn das Chlorsilber einer bedeutend überwiegenden Menge von selbst dissoziiertem Lösungsmittel beigemengt ist; in letzterem Falle wirkt die Erhöhung der Temperatur auch auf das Lösungsmittel dissoziierend, und ihr Einflufs auf den Dissoziationsgrad des gelösten Stoffes wird ein viel schwächerer sein, als wenn das Lösungsmittel gar nicht vorhanden ist.

Resultate.

Die Resultate der vorstehenden Arbeit lassen sich folgendermafsen zusammenfassen:

1. Zur Messung kamen folgende Ketten vom Danielltypus aus geschmolzenen Salzen:

$$\mathrm{Pb} \mid \mathrm{PbCl_2} \mid \mathrm{AgCl} \mid \mathrm{Ag}$$
$$\mathrm{Zn} \mid \mathrm{ZnCl_2} \mid \mathrm{PbCl_2} \mid \mathrm{Pb}$$
$$\mathrm{Zn} \mid \mathrm{ZnCl_2} \mid \mathrm{AgCl} \mid \mathrm{Ag},$$

ferner

$$\mathrm{Pb} \mid \mathrm{PbCl_2} \mid \underset{c_1}{\mathrm{AgCl}} \mid \mathrm{Ag}$$

mit Chlorsilber von der Konzentration c_1

und $\mathrm{Pb} \mid \mathrm{PbCl_2} \mid \mathrm{AgCl} \mid \mathrm{Ag}$
c_2

mit Chlorsilber von der Konzentration c_2,
endlich die Einzelnkombinationen

$\mathrm{Zn} \mid \mathrm{ZnCl_2} \mid \mathrm{Cl_2}$
und $\mathrm{Ag} \mid \mathrm{AgCl} \mid \mathrm{Cl_2}$

in dem Temperaturintervall von ca. 450—700°.

2. Als Hauptergebnis dieser Messungen ist die vollständige Analogie der Daniellketten aus geschmolzenen Metallen und Salzen mit jenen aus wässerigen Lösungen und festen Metallen zu bezeichnen; dieselbe kennzeichnet sich

a) dadurch, daſs keinerlei Gesetzmäſsigkeiten, sei es gleicher Dissoziationsgrad noch gleiche Ionenbeweglichkeiten, bei geschmolzenen Salzen auftreten;

b) in der Erscheinung, daſs durch Verdünnung des Salzes an der Kathode die E.K. einer solchen Kette sinkt, Null wird, und schlieſslich ihr Vorzeichen wechselt, genau wie dies bei den Daniellketten mit wässerigen Lösungen der Fall ist.

3. Einige dieser Ketten zeigen einen konstanten Temperaturkoëffizienten, und es lassen sich für ihre E.K. folgende Formeln aufstellen:

a) $\mathrm{Pb} \mid \mathrm{PbCl_2} \mid \mathrm{AgCl} \mid \mathrm{Ag}$: $E_{t>520} = 0.349 - 0.000361\,(t - 520^0)$
b) $\mathrm{Zn} \mid \mathrm{ZnCl_2} \mid \mathrm{PbCl_2} \mid \mathrm{Pb}$: $E_{t>520} = 0.276 - 0.000096\,(t - 520^0)$
c) $\mathrm{Zn} \mid \mathrm{ZnCl_2} \mid \mathrm{Cl_2}$: $E_{t>430} = 1.662 - 0.000751\,(t - 430^0)$

4. Es hat sich ein Einblick in die Dissoziationsverhältnisse des geschmolzenen Chlorsilbers gewinnen lassen; demnach beträgt der Dissoziationsgrad dieses Salzes

$$\alpha_{520} = 17\,\%$$
$$\alpha_{640} = 28\,\%$$
$$\alpha_{730} = 60\,\%.$$